Seinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535703_0107

Die organische Chemie kennt eine Anzahl Verbindungsklassen, deren Vertreter besonders häufig bei der Spaltung natürlicher, complicirt gebauter organischer Körper gefunden werden.

Eine der wichtigsten darunter machen die aromatischen Aldehyde aus, die seit Wöhler's[1]) Untersuchung des Amygdalins vielfach aus Glycosiden und Alkaloïden gewonnen worden sind: so der Salicylaldehyd aus dem Salicin[2]), das Vanillin aus dem Coniferin[3]) und aus dem Eugenol des Nelkenöls[4]), der Anisaldehyd aus dem Anisöl[5]), das Isovanillin aus dem Hesperidin[6]), das Piperonal aus dem Piperin[7]).

Ein solcher Aldehyd entsteht allgemein da, wo ein aromatischer Rest mit ungesättigter Seitenkette der Oxydation unterworfen wird, indem das Molekül an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt wird.

---

[1]) Briefwechsel zwischen Wöhler und Liebig, Wöhler's Brief vom 26. X. 1836, und Liebig-Wöhler, Ann. 22, 1.

[2]) Piria, Ann. 30, 153.

[3]) Tiemann, Haarmann, Ber. 7, 663.

[4]) Erlenmeyer, Ber. 9, 273.

[5]) Cahours, Annal. 56, 307.

[6]) Tiemann, Will, Ber. 14, 968.

[7]) Fittig, Mielck, Ann. 152, 35.

Darstellung aromatischer Aldehyde.

Auch auf synthetischem Wege sind diese Aldehyde vielfach zugänglich geworden.

Neben der Oxydation der entsprechenden Alkohole, der Zerlegung der Dichloride wie Benzalchlorid mit Wasser, der Reduction der Säuren[8]) oder der Destillation der entsprechenden Kalksalze mit Kalkformiat sind es besonders zwei eigenthümliche Verfahren, welche zur Gewinnung dieser Aldehyde führen.

Das eine, von Étard[9]) angegebene, beruht auf der Einwirkung von Chromylchlorid auf alkylirte Benzole. Es entstehen dabei zunächst Benzylidenchlorochromsäuren, braune, krystallinische Verbindungen von zwei Molekülen Chromylchlorid mit einem Molekül Alkylbenzol, welche beim Eintragen in Wasser unter Abspaltung von Chromsäure, Chromoxyd und Chromchlorid die Aldehyde bilden.

Für den Benzaldehyd verläuft der Vorgang im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_6 H_5 CH_3 + 2 Cr O_2 Cl_2 = C_6 H_5 CH (O Cr Cl_2 OH)_2,$$
$$3 C_6 H_5 CH (O Cr Cl_2 OH)_2 + 3 H_2O = 3 C_6 H_5 COH + Cr_2 Cl_6 + Cr_2 (OH)_6 + 2 Cr O_3.$$

Das zweite Verfahren geht von den Monohalogensubstitutionsproducten der alkylirten Benzole aus, die in der Seitenkette substituirt sind.

---

[8]) Besonders bei der Benzoësäure von Kolbe (Ann. 118, 122) mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung durchgeführt.

[9]) Étard, Annal. de chimie et de physique, 22, 225, vergl. auch Bornemann, Ber. 14, 1462.

Diese werden durch Kochen mit Bleinitrat[10]) vorübergehend in esterartige Verbindungen der Formel $C_6 H_5 CH_2 NO_3$ übergeführt, welche alsbald in Aldehyd und salpetrige Säure zerfallen[11]).

Condensationsreactionen der aromatischen Aldehyde.

Die auf diesen Wegen leicht gewinnbaren Aldehyde haben sich nun als sehr geeignete Ausgangspunkte für die Synthese complicirterer Substanzen erwiesen.

Unter Weglassung der zahlreichen Reactionen des Aldehydsauerstoffs mit Ammoniakwasserstoffen, der Bildung von Oxim, Hydrazon, Hydrobenzamid, Amarin, Lophin u. a. seien hier nur die eigentlichen Aufbaureactionen namhaft gemacht, welche durch Kohlenstoffverkettung zu kohlenstoffreicheren Complexen führen. Nach Perkin[12]) gewinnt man durch Condensation von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Zimmtsäure.

$$C_6 H_5 COH + (C_2 H_3 O)_2 O + CH_3 COO Na$$
$$= C_6 H_5 CH : CH CO_2 Na + 2 CH_3 COOH.$$

Durch Condensation des Benzaldehyds mit Aceton[13])

---

[10]) Grimaux Lauth. Bulletin de la société chimique 7, 106.

[11]) Bezüglich der Reimer'schen Synthese sei auf den Abschnitt „Gewinnung o-substituirter Aldehyde“ verwiesen.

[12]) Ber. 10, 68.

[13]) Claisen, Ponder Ann. 223, 19.

$$C_6H_5COH + CH_3COCH_3$$
$$= C_6H_5CH : CHCOCH_3 + H_2O$$

oder Acetaldehyd[14])

$$C_6H_5COH + CH_3COH$$
$$= C_6H_5CH : CHCOH + H_2O,$$

in Gegenwart verdünnter Alkalien entsteht das Methylketon resp. der Aldehyd der Zimmtsäure. Ungesättigte zweibasische Säuren entstehen durch Condensation der Benzaldehyde mit Malonsäure[15])

$$C_6H_5COH + CH_2(COOH)_2$$
$$C_6H_5CH : C(COOH)_2 + H_2O$$

Oxysäuren durch Anlagerung von Blausäure[16]) und Verseifung der entstehenden Cyanide.

$$C_6H_5COH + HCN = C_6H_5\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CN$$

$$C_6H_5\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CN + 2H_2O = C_6H_5\overset{OH}{\underset{H}{C}}-COOH + NH_3.$$

Auf die Benzoincondensation der Aldehyde

$$2\,C_6H_5COH = C_6H_5C(OH)HCOC_6H_5$$

unter dem Einfluss von Cyankali möge nur im Vorübergehen hingewiesen sein.

Von besonderer Bedeutung sind die Condensationsproducte der Benzaldehyde mit Anilinen.

---

[14]) Peine, Ber. 17, 2117.
[15]) Claisen, Ber. 14, 348.
[16]) Wallach, Ann. 193, 38.

Anilin und Benzaldehyd bilden bei Digestion in mässiger Wärme ein Anilid

$$C_6H_5\,C\,OH + H_2\,NC_6H_5 = C_6H_5\,CH : NC_6H_5 + H_2\,O$$ [17]).

Setzt man indessen dem Reactionsgemisch Chlorzink zu und erhitzt auf 120°, so spaltet sich der Sauerstoff der aldehydischen Gruppe mit je einem Kernwasserstoff zweier Anilinmoleküle als Wasser ab und es entsteht die Stammsubstanz des technisch wichtigen Malachitgrüns, das Diamidotriphenylmethan

$$C_6H_5\,COH + \begin{matrix} C_6H_5\,NH_2 \\ C_6H_5\,NH_2 \end{matrix} = C_6H_5\,CH{<}\begin{matrix} C_6H_4\,NH_2 \\ C_6H_4\,NH_2 \end{matrix} + H_2\,O.$$

Durch Methylirung dieser Verbindung erhält man das auch direct aus Dimethylanilin und Benzaldehyd darstellbare Leukomalachitgrün,

$$C_6H_5CH\begin{matrix} \diagup\, C_6H_4\,N\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ \diagdown\, C_6H_4\,N\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix}$$

(Tetramethyldiamidotriphenylmethan),

welches durch Oxydation in die Farbbase übergeht.

In Parastellung nitrirte Benzaldehyde liefern bei analoger Behandlung und nachfolgender Reduction der Nitrogruppe die Leukoverbindungen von Rosanilinfarbstoffen.

---

[17]) Gerhard u. Laurent, J. 1850, 488.

Eine andere Klasse von wichtigen Farbstoffen, die der Aurine und Rosolsäuren, lässt sich in gleicher Weise unter Verwendung von Phenolen an Stelle der Aniline gewinnen.

Condensationsproducte o-substituirter aromatischer Aldehyde.

A. o-Nitrirter Aldehyde.

Die interessantesten Condensationsreactionen der aromatischen Aldehyde sind indessen diejenigen, welche durch Mitwirkung einer in o-Stellung befindlichen NO_2-, NH_2- oder OH-Gruppe zu Stande kommen.

Die o-nitrirten Aldehyde gehen mit grosser Leichtigkeit beim Versetzen ihrer Lösung in Aceton oder Brenztraubensäure mit verdünntem Alkali — wie dies Baeyer und Drewsen[18]) zuerst am o-Nitrobenzaldehyd dargethan haben — schon in der Kälte in Indigblau über. Der Mechanismus der Reaction ist nicht völlig aufgeklärt. Es entsteht zunächst ein Condensationsproduct von Aceton resp. Brenztraubensäure und Aldehyd, welches unter Abspaltung von Essigsäure und Wasser durch eine eigenthümliche tiefgreifende Umlagerung in Indigblau übergeht. Diese Umlagerung ist um so auffallender, als sie unter dem schwachen Einfluss verdünnten Alkalis zu Stande kommt.

Der Reactionsverlauf entspricht folgender Formel:

---

[18]) Ber. 15, 2860.

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\,H\\NO_2\end{matrix} + C_3H_6O = C_6H_4\begin{matrix}C(OH)\,H\,CH_2\,CO\,CH_3\\NO_2\end{matrix}$$

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}C(OH)\,H\,CH_2\,CO\,CH_3\\NO_2\end{matrix} = 2\,CH_3\,COOH$$

$$+ 2\,H_2O + C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}{>}C = C{<}\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}{>}C_6H_4.$$

Das Zwischenproduct der Reaction, das o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon[19]), lässt sich bei sehr vorsichtigem Alkalizusatz fassen und isoliren. Es bildet weisse, grosse, bei 69° schmelzende Krystalle und geht durch Alkali leicht in Indigo über.

Bei Anwendung von Brenztraubensäure bildet sich zuerst o-Nitrocinnamylameisensäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}COH\\NO_2\end{matrix} + CH_3\,CO\,CO_2H =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CH\,CH\,CO\,CO_2H\\NO_2\end{matrix} + H_2O.$$

Auch diese geht mit Leichtigkeit in Indigo über. Demgegenüber fällt es auf, dass die analoge o-Nitrozimmtsäure und das o-Nitrocinnamylmethylketon bei gleicher Behandlung keinen Indigo liefern. Um das o-Nitrocinnamylmethylketon in Indigo überzuführen, ist es erforderlich[20]), dasselbe in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali solange stehen zu lassen, bis es durch Wasser nicht mehr gefällt wird, dann die Flüssigkeit sauer zu machen und einen ausfallenden, braunrothen Niederschlag abzufiltriren. Der in Lösung gebliebene Rest der Substanz geht nunmehr beim

---

[19]) Ber. 15, 2860.

[20]) Baeyer, l. c.

Kochen oder beim Uebersättigen mit Alkali in Indigo über.

Die wahrscheinliche Ursache dieses abweichenden Verhaltens liegt nach Baeyer (l. c.) darin, dass die Indigobildung die intermediäre Entstehung einer Oxyverbindung durch Wasseraufnahme voraussetzt, und dass diese Wasseraufnahme bei den verschiedenen Verbindungen mit verschiedener Leichtigkeit sich vollzieht.

Diese Indigosynthese ist weniger technisch für die Darstellung des Indigos als wissenschaftlich für die Erkennung von o-Nitroaldehyden von Wichtigkeit.

Mittelst dieser Reaction hat Liebermann[21]) die o-Stellung der Nitrogruppe zur aldehydischen in der Nitroopiansäure bewiesen. Der gleiche Nachweis ist kürzlich von Liebermann und mir[22]) für das Nitropiperonal geführt worden.

Allerdings sind gerade im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung Thatsachen aufgefunden worden, welche es wahrscheinlich machen, dass o-Nitroaldehyde bei einer sehr grossen Anzahl von anderen Substituenten im Benzolkern diese Reaction nicht sicher geben.

B. o-amidirte Aldehyde.

Durch Reduction des o-Nitrobenzaldehyds mit Eisenvitriol und Ammoniak entsteht, je nachdem der

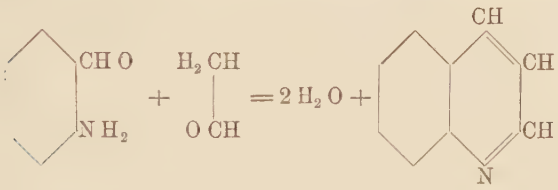
---

[21]) Ber. 19, 552.
[22]) Ber. 23, 1566.

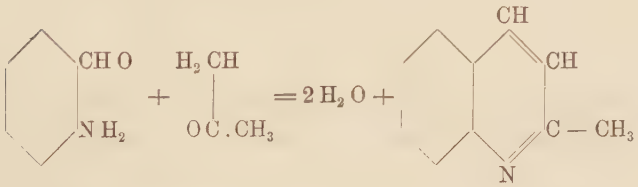
Process geleitet wird, Anthranil[23]) oder o-Amidobenzaldehyd[24]).

Dieser Aldehyd und seine substituirten Analoga sind ausgezeichnet durch ihre Condensirbarkeit zu Chinolin und Chinolinderivaten.

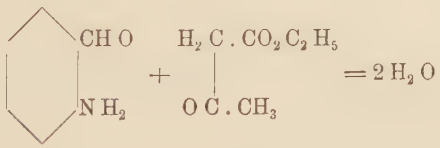
Durch Condensation mit Acetaldehyd[25]) entsteht Chinolin



durch Condensation mit Aceton[26]) Chinaldin

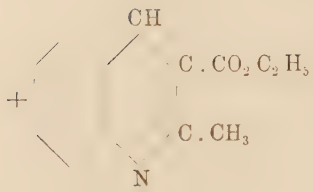


durch Condensation mit Acetessigäther α-Methylchinolin-β-carbonsäureäthylester

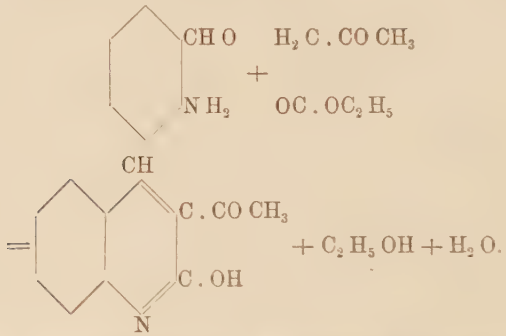


---

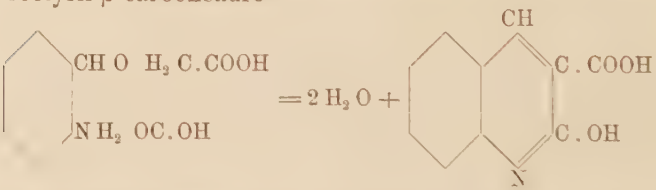
[23]) Friedländer u. Henriques, Ber. 15, 2105.
[24]) Friedländer, Ber. 15, 2572. Ber. 17, 456.
[25]) Friedländer u. Göhring, Ber. 16, 1833.
[26]) Friedländer u. Göhring, Ber. 17, 459.



oder β-Carbostyrilmethylketon



Durch Condensation mit Malonsäure schliesslich Carbostyril-β-carbonsäure

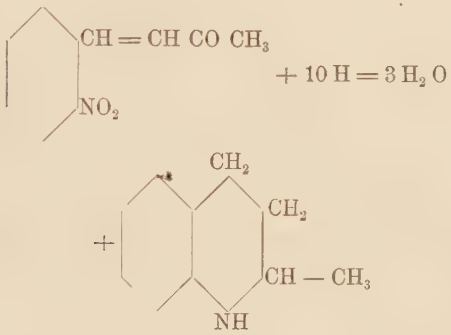


Zu denselben Körpern gelangt man, wenn man die Condensationsproducte des o-Nitroaldehyds mit den erwähnten Substanzen reducirt.

Die entstehende Amidgruppe tritt sofort mit dem entsprechenden sauerstoffhaltigen Gliede der Seitenkette unter Wasserabspaltung und Ringschliessung in Reaction.

Dabei greift der Reductionsprocess gelegentlich das entstehende Chinolinderivat an und führt es in eine Tetrahydroverbindung über.

So erhielt Jackson[27]) bei der Reduction des o-Nitrocinnamylmethylketons mit Zinkstaub und Ammoniak sogleich Tetrahydrochinaldin



Hingegen erhielt Drewsen[28]) durch Reduction dieses Ketons mit $Sn Cl_2$ und Salzsäure Chinaldin.

Aehnlich haben Fischer und Kuzel[29]) aus o-Nitrocinnamylacetessigäther Acetonylchinaldin und daraus, sowie direct durch $Sn Cl_2$ und durch $Fe(OH)_2$ aus o-Nitrocinnamylmethylketon Chinaldin dargestellt.

Auch die Gewinnung von α-Oxychinolin ist auf diesem Wege möglich. Chiozza[30]), Kühner[31]), Tie-

---

[27]) Ber. 14, 889.
[28]) Ber. 16, 1954.
[29]) Ber. 16, 165.
[30]) Ann. 83, 17.
[31]) Z. f. Ch. 1865, 1.

mann und Oppermann[32]) haben dasselbe aus o-Nitrozimmtsäure durch Reduction und darauf folgende Wasserabspaltung gewonnen.

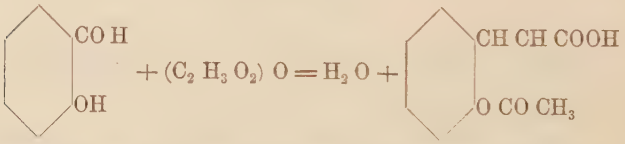
Das erste Reductionsproduct, die o-Amidozimmtsäure, besitzt in diesem Falle ausnahmsweise eine gewisse Beständigkeit.

C. o-Oxyaldehyde.

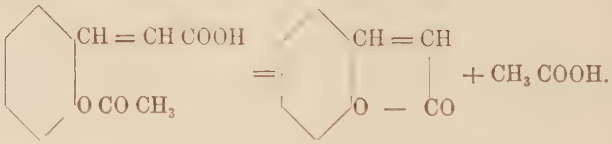
Auch die aromatischen Oxyaldehyde sind durch eine interessante Condensationsreaction ausgezeichnet.

Sie gehen nämlich durch Condensation mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in Cumarine[33]) über.

Als Zwischenproducte entstehen bei gewöhnlicher Temperatur beständige o-Acetylcumarsäuren[34]) entsprechend der Gleichung



die bei höherer Temperatur glatt in Cumarine und Essigsäure zerfallen[35]).



[32]) Ber. 13, 2070.
[33]) Perkin, Ber. 8, 1599.
[34]) Fittig, Z. 1868, 595. Ann. 153, 360.
[35]) Tiemann u. Herzfeld, Ber. 10, 287.

Gewinnung o-substituirter Aldehyde.

A. o-Oxyaldehyde.

Diese Oxyaldehyde zeichnen sich vor den entsprechenden Nitro- und Amidoaldehyden durch ihre leichte Zugänglichkeit aus.

Vielfach finden sie sich in der Natur fertig gebildet, wie z. B. der Salicylaldehyd im Oel der Spiräaarten, oder sind durch Oxydation, wie im Eingange erwähnt, leicht gewinnbar.

Vor Allem aber hat Reimer[36]) eine in Gemeinschaft mit Tiemann weiter ausgearbeitete Synthese angegeben, die aromatische o-Oxyaldehyde in einfacher Weise aus den entsprechenden Phenolen zu gewinnen erlaubt. Erwärmt man nämlich Phenol mit Natronhydrat und etwas Wasser in Gegenwart von Chloroform oder Chloral, so entsteht neben o-Ameisensäurephenylester Salicylaldehyd[37]).

Die Reaction verläuft wahrscheinlich so, dass aus Chloroform und Alkali entstehende Ameisensäure in statu nascendi im Sinne der folgenden Gleichung auf Phenol wirkt:

$$4\,NaOH + CH\,Cl_3 = 3\,Na\,Cl + CH\,O_2\,Na + 2\,H_2O$$

$$C_6\,H_5\,OH + CHO_2\,Na = C_6\,H_4\begin{matrix}ONa\\CHO\end{matrix} + 2\,H_2\,O.$$

Der als Nebenproduct entstehende o-Ameisensäureester bildet sich entsprechend der Formel

---

[36]) Reimer u. Tiemann, Ber. 9, 824.

[37]) Reimer, Ber. 9, 424.

$$4\,NaOH + CH\,Cl_3 = 3\,Cl\,Na + CH\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} + H_2O$$

$$CH\begin{matrix}OH + OHC_6H_5\\-OH + OHC_6H_5\\OH + OHC_6H_5\end{matrix} = 3\,H_2O + CH\begin{matrix}OC_6H_5\\-OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}$$

Die Reaction ist der weitesten Anwendung fähig. Aus Guajacol erhält man nach ihr den β-Metamethoxysalicylaldehyd[38]), aus Resorcin[39]) den Resorcylaldehyd, aus Hydrochinon[40]) den Gentisinaldehyd.

Es entstehen indessen nicht immer o-Oxyaldehyde, sondern es tritt die COH-Gruppe in einigen Fällen auch in Parastellung, wie die Bildung von Vanillin[41]) aus Guajacol und von Protocatechualdehyd[42]) aus Brenzcatechin beweist.

o-nitrirte und amidirte Aldehyde.

Demgegenüber ist die Gewinnung der o-nitrirten und damit die der o-amidirten Benzaldehyde eine wesentlich mühsamere.

Beim Lösen von Benzaldehyd in Salpeterschwefelsäure oder in einem Gemenge von Schwefelsäure mit der theoretischen Menge Salpeter[43]) entstehen allerdings neben Metanitrobenzaldehyd 20% bis 25% der o-Nitroverbindung.

---

[38]) Tiemann, Koppe, Ber. 14, 2021.
[39]) Tiemann, Lewy, Ber. 10, 2212.
[40]) Tiemann, Müller, Ber. 14, 1986.
[41]) Tiemann, Koppe l. c.
[42]) Tiemann, Koppe l. c.
[43]) Rudolph, Ber. 13, 310.

Dieselbe ist indessen aus diesem Gemisch nicht rein gewinnbar. Zur Darstellung der reinen Verbindung haben Gabriel und Meyer[44]) das o-Nitrobenzaldoxim mit Chromsäuremischung oxydirt. Da indessen die Darstellung dieses Oxims nach dem von ihnen angegebenen Verfahren durch Diazotirung der Amidonitrophenylessigsäure und Zerlegung der Diazoverbindung mit Alkohol sehr umständlich ist, so bedient man sich besser der von Friedländer und Henriques[45]) angegebenen Methode, welche in einer Oxydation der o-Nitrozimmtsäure mit concentrirter Permanganatlösung besteht.

Diese Methode, welche von Einhorn[46]) dadurch wesentlich verbessert worden ist, dass er die Oxydation unter einer Benzolschicht vornahm und durch Schütteln damit den gebildeten Aldehyd der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels entzog, liefert 50% der theoretischen Ausbeute. Zur Ueberführung des Benzaldehyds in seine o-Nitroverbindung ist sonach erstens eine Condensation zu Zimmtsäure nach Perkin, danach Nitrirung und Trennung der entstehenden o- und p-Nitrozimmtsäure, was mittelst der Aethylester zu geschehen hat, und schliesslich eine Oxydation der o-Nitrozimmtsäure erforderlich.

Das Verfahren ist also ein sehr umständliches und die Ausbeute eine mangelhafte.

---

[44]) Ber. 14, 2334.
[45]) Ber. 14, 2802.
[46]) Ber. 17, 121.

Die Schwierigkeiten, welche die directe Nitrirung bietet, fallen indessen weg, wenn man von geeignet substituirten Benzaldehyden ausgeht.

Der Dioxymethylenbenzaldehyd, das Piperonal, hat analog dem Dichlorbenzaldehyd und der Opiansäure — wie im experimentellen Theil vorstehender Arbeit gezeigt ist, — die Eigenschaft, bei geeigneter Nitrirung reines o-Nitropiperonal zu bilden.

Es erscheint in Folge dessen als ein besonders geeigneter Ausgangspunkt für das Studium der Reactionen o-substituirter aromatischer Aldehyde, zumal die Dioxymethylengruppe ungemein beständig ist und selbst bei der Einwirkung energischer Reagentien unverändert bleibt.

Piperonal.

Eigenschaften. Darstellung. Derivate.

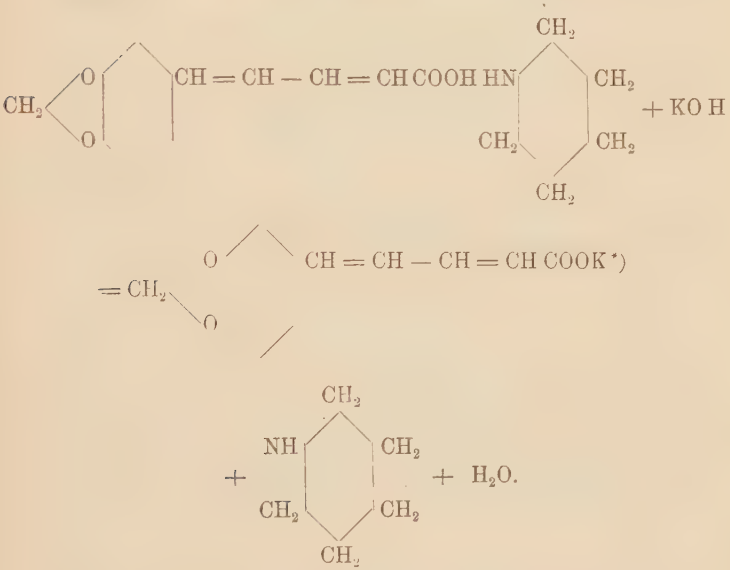
Das Piperonal, $C_8H_6O_3$, wegen seines eigenthümlichen angenehmen Geruches auch als künstliches Heliotropin bezeichnet, ist bis jetzt sehr wenig bearbeitet worden.

Es ist, wie Fittig und Remsen[47]) dargethan haben, der Methylenäther des Protocatechualdehyds und besitzt die Formel

[47]) Ann. Chem. Pharm. 159, 130.

Es bildet weisse Tafeln oder Blättchen, die bei 37° schmelzen, bei 237° unzersetzt sieden, ist im kalten Wasser sehr schwer, leichter in heissem, sehr leicht in Aether und Alkohol löslich.

Zu seiner Darstellung[48]) geht man von dem Alkaloïd der Pfefferpflanze, dem Piperin, aus. Dasselbe ist piperinsaures Piperidin und zerfällt dieser Zusammensetzung entsprechend beim Kochen mit Kali in alkoholischer Lösung in piperinsaures Kali und Piperidin.



[48]) Strecker, Ann. 105, 317. v. Babo u. Keller, J. pr. Chem. 72, 53. Foster, Ann. 124, 115. Fittig u. Mielck, Annal. 152, 25.

*) Diese Structur der Piperinsäure ist von Lorenz, B. 14, 789 übrigens wohl ohne ausreichenden Grund bezweifelt worden.

Aus dem piperinsauren Kali erhält man durch Oxydation mit Permanganat Piperonal.

Synthetisch ist es aus der Kaliumverbindung des Protocatechualdehyds durch Einwirkung von Methylenchlorid gewonnen worden.

Bei der Oxydation von Piperinsäure mit Salpetersäure, sowie bei der Oxydation von α-Hydropiperinsäure[49]) entsteht es neben anderen Substanzen. Es zeigt alle charakteristischen Reactionen der aromatischen Aldehyde. Es verbindet sich mit Alkalidisulfiten[50]), liefert ein Hydrazon[51]), ein Oxim[51]) und giebt mit fuchsinschwefliger Säure einen gelben, allmählich tiefroth werdenden Farbstoff[52]). Mit Schwefelwasserstoff bildet es einen Sulfaldehyd, der den widerlichen Geruch dieser Verbindungen zeigt, mit zwei Molekülen Phenylmercaptan ein Phenylmercaptal von der Zusammensetzung[53])

$$CH_2\,O_2\,C_6H_3\,CH\,(SC_6\,H_5)_2.$$

Mit Ammoniak entstehen je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Verbindungen, welche dem Hydrobenzamid und dem Amarin entsprechen, aber noch nicht genauer untersucht sind[54]).

[49]) Fittig u. Remsen, Ann. 159, 130. Fittig u. Buri, Ann. 216, 171.

[50]) Fittig u. Remsen, Ann. 159, 130. Lorenz, Ber. 14, 790.

[51]) Marcus, Inaug.-Diss. Berlin 1890, S. 33.

[52]) Lorenz l. c.

[53]) Baumann, Ber. 18, 886.

[54]) Lorenz l. c.

Bei der Reduction liefert es neben Piperonyl[55])-Alkohol zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung

$C_{16}H_{14}O_6 = CH_2O_2C_6H_3CHOH\,CHOH\,C_6H_3O_2H_2C$

Hydropiperoïn und Isohydropiperoïn, welche mit Acetylchlorid ein identisches Chlorid

$CH_2O_2C_6H_5CHCl\,CH\,ClC_6H_3O_2H_2C$,

mit NO_3H Mononitropiperonal liefern.

Ihre Isomerie, welche von Fittig bei der Entdeckung entsprechend dem damaligen Stande der Wissenschaft unerörtert gelassen wurde, dürfte wahrscheinlich eine stereochemische sein.

Durch Oxydation geht Piperonal in Piperonylsäure über.

Von Substitutionsproducten ist das Monobrompiperonal[56]) von Fittig und Mielck durch Oxydation von Piperinsäure mit Brom gewonnen worden. Es bildet weisse Tafeln, ist in kaltem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, in heissem Alkohol und in Aether leicht löslich. Es schmilzt bei 129°, verflüchtigt sich aber schon bei ca. 70° ein wenig und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Durch Natriumamalgam wird es in Piperonal zurückverwandelt.

Durch Eintragen in rauchende Salpetersäure geht es in ein Nitrobrompiperonal vom Schmelzpunkt 173° über, das nicht näher untersucht ist.

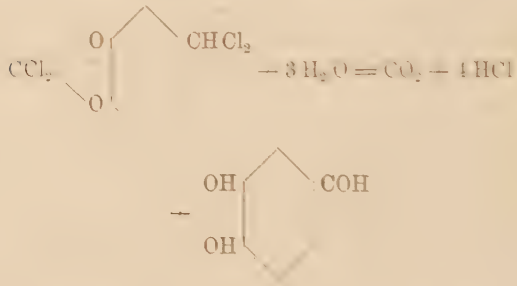
---

[55]) Fittig u. Mielck l. c.

[56]) Fittig u. Remsen l. c.

Das Mononitropiperonal[57]) entsteht bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Piperonal. Hydropiperoïn und Isohydropiperoïn, krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die am Lichte rasch gelb werden, schmilzt bei 95,5° und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Ferner ist von Fittig und Remsen (l. c.) durch Einwirkung von PCl_5 auf Piperonal das Piperonalchlorid $CH_2O_2C_6H_3CHCl_2$ und das Dichlorpiperonalchlorid $CCl_2O_2C_6H_3CHCl_2$ gewonnen worden, von denen das erstere mit Wasser glatt in Piperonal und Salzsäure zerfällt, während das letztere beim Erhitzen mit Wasser neben Salzsäure Kohlensäure abspaltet und in Protocatechualdehyd übergeht.



Diese Reaction ist ein wichtiger Beweis für die Constitution des Piperonals.

Ausserdem sind noch einige Condensationsproducte des Piperonals bekannt. Mit Anilin[58]) entsteht die

[57]) Fittig u. Remsen l. c.
[58]) Lorenz l. c.

Benzylidenverbindung $CH_2O_2C_6H_3CH = NC_6H_5$. Mit Amidodimethylanilin die analoge Verbindung:

$$CH_2\,O_2\,C_6\,H_3\,CH = NC_6\,H_4\,N(CH_3)_2$$ [59]).

Durch Addition von Blausäure und Verseifung des entstandenen Cyanhydrins mit Salzsäure hat Lorenz (l. c.) die Methylendioxymandelsäure

$$CH_2\,O_2\,C_6\,H_3\,CHOH\,CO_2\,H$$

und ebenso in üblicher Weise bei gleichzeitiger Verwendung von Ammoniak die Methylendioxyphenylamidoessigsäure

$$CH_2\,O_2\,C_6\,H_3\,CH\,NH_2\,CO_2\,H$$

gewonnen.

Er hat ferner aus Piperonal nach der Perkin'schen Synthese unter Verwendung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Methylenkaffeesäure

$$CH_2\,O_2\,C_6\,H_3\,CH : CH\,CO_2\,H,$$

mittelst Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natron die Methylen-α-homo-Kaffeesäure oder Methylendioxyphenylmethacrylsäure

$$CH_2\,O_2\,C_6\,H_3\,CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CO_2\,H$$

und analog durch Buttersäureanhydrid und buttersaures Natron die Methylendioxyphenylangelicasäure

$$CH_2\,O_2\,C_6\,H_3\,C = C{<}\begin{matrix}COOH\\C_2\,H_5\end{matrix}$$

---

[59]) Nuth. Ber. 18, 575.

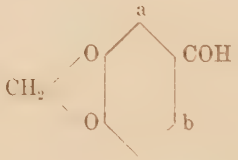
gewonnen, die er sämmtlich durch Natriumamalgam in die entsprechenden gesättigten Säuren übergeführt hat.

Arbeits-Uebersicht.

Von diesem vorhandenen Material ausgehend habe ich zunächst in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Liebermann die o-Stellung der Nitrogruppe zur aldehydischen im Nitro-Piperonal durch seine Ueberführung mittelst Aceton und Alkali in Bidioxymethylenindigo erwiesen.

Hierauf habe ich selbstständig das Piperonal nach verschiedenen Richtungen untersucht.

Da das Piperonal zwei ungleichwerthige o-Stellungen a und b



besitzt und auch die Bildung eines Metaderivates möglich erschien, habe ich längere Zeit nach gut charakterisirten Nebenproducten der Nitrirung gesucht. Die Reduction des Nitropiperonals zum Amidopiperonal wurde zwar ausgeführt, aber nicht näher verfolgt, da die Isolirung der Amidoverbindung sehr erhebliche Schwierigkeit bot.

Weiterhin wurden eine Reihe von Derivaten des o-Nitropiperonals dargestellt, bei denen ein Uebergang der offenen Seitenketten in einen geschlossenen

Ring unter Bildung eines Indazolderivates[60]) erwartet werden konnte. Dieselben bekundeten indessen keine Neigung in diesem Sinne zu reagiren.

Schliesslich wurde durch Condensation des Piperonals mit Aceton, Nitrirung und Reduction des gewonnenen Productes das Dioxymethylenchinaldin gewonnen.

Bei dieser Gelegenheit wurden eigenthümliche Isomerieerscheinungen an dem Condensationsproduct des Piperonals mit Aceton beobachtet, welche eine stereochemische Erklärung zu erfordern scheinen. Mit Rücksicht darauf sei es gestattet den experimentellen Mittheilungen noch einige theoretische Betrachtungen stereochemischer Natur voranzuschicken.

Victor Meyer schreibt in seinem Vortrag: „Ueber die Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung“[61]) die ersten Gedanken über eine Isomerie structuridentischer Körper, welche durch Zuhilfenahme räumlicher Vorstellungen über die Configuration der Moleküle erklärt werden müsste, Wislicenus zu, welcher 1869 auf der Naturforscherversammlung in Innsbruck sich in diesem Sinne geäussert hat.

Indessen sind solche, freilich ohne weiter verfolgt zu werden, schon im Anfang der 60er Jahre von

---

[60]) Fischer u. Kuzel, Ann. 221, 280.

[61]) Ber. XXIII, 567.

Pasteur[62]) ausgesprochen worden, der für die Erklärung der Isomerie der Rechts- und Linksweinsäure räumliche Vorstellungen über die Gruppirung der Atome im Molekül heranzog.

Wislicenus war jedoch der Erste, welcher diesen Gedanken mit Nachdruck verfolgte. Mit besonders lebhafter Betonung gab er ihm in den theoretischen Betrachtungen Ausdruck, welche er seiner Arbeit über die Milchsäuren[63]) 1873 voranschickte. Seine Darlegungen veranlassten van't Hoff zu theoretischen Speculationen, welche er im Herbste 1874 und in ausgeführterer Form im darauf folgenden Frühjahr in der Brochüre „la chimie dans l'espace" veröffentlichte. Gleichzeitig und unabhängig gelangte le Bel zu denselben Anschauungen. In Deutschland fanden dieselben wesentlich durch die von Wislicenus veranlasste Herrmann'sche Bearbeitung und Uebersetzung der van't Hoff'schen Schrift[64]) Eingang. Sie begegneten Anfangs in den meisten Punkten einer wenig wohlwollenden Kritik. Besonders Kolbe war es, der in der schroffsten Form Namens der chemischen Wissenschaft Protest gegen eine Behandlung wissenschaftlicher Fragen einlegte, „die vom Hexenglauben und Geisterklopfen nicht weit entfernt wäre"[65]).

[62]) Recherches sur la dissimétrie moléculaire des produits organiques naturels. Leçons de chimie professées en 1860. Paris 1861, pag. 25.

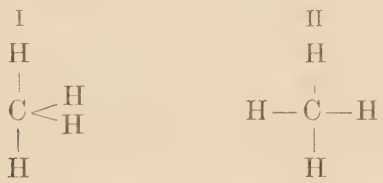
[63]) Ann. Chem. Pharm. 166, 1.

[64]) Herrmann, die Lagerung der Atome im Raume. 1877.

[65]) Journ. pr. Ch. XV, 473.

Im Verlaufe der anderthalb Dezennien, welche inzwischen verflossen sind, haben sich indessen die Anschauungen durchaus geändert, und die Grundsätze der van't Hoff-le Bel'schen Theorie können in ihren Hauptpunkten nicht nur für angenommen, sondern für bewiesen gelten.

Dieselben sind in Kürze die folgenden. Die Thatsache, dass nur ein Chlormethyl und ein Methylenchlorid bekannt ist, verlangt die Annahme, dass die Affinitäten des Kohlenstoffs eine räumliche Anordnung haben. Eine ebene Structur des Methans im Sinne der Formeln:



würde entweder (I) das Auftreten zweier isomeren Chlormethyle oder (II) das zweier Methylenchloride[66]) erfordern.

Sind die vier Affinitätsrichtungen des Kohlenstoffs aber symmetrisch im Raume orientirt, so ergiebt sich für das Methan die Configuration eines Tetraëders, in dessen Schwerpunkt sich das Kohlenstoffatom und in dessen Ecken sich die Wasserstoffatome befinden.

Es sind bei dieser Anordnung nur ein Mono- und ein Disubstitutionsproduct möglich, hingegen können

[66]) Victor Meyer, l. c.

Tri- und Tetrasubstitutionsproducte, falls die Substituenten unter einander verschieden sind, in zwei Formen auftreten, welche sich wie Bild und Spiegelbild zu einander verhalten, also nicht gleich, sondern isomer sind. Ein Kohlenstoffatom, welches in dieser Weise substituirt ist, heisst ein asymmetrisches und verleiht dem Molekül, welchem es angehört, optische Activität. Von den beiden isomeren Modificationen, in welchen Körper mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom auftreten können, ist die eine links-, die andere rechtsdrehend.

Nur solche Verbindungen, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, können optisch activ sein, sie müssen es indessen nicht nothwendig sein; vielmehr ist neben den beiden activen eine dritte inactive Modification durch Vereinigung einer gleichen Anzahl rechts- und linksdrehender Moleküle möglich.

Bei Verbindungen mit zwei analog substituirten asymmetrischen Kohlenstoffatomen kann noch eine weitere inactive Modification dadurch zu Stande kommen, dass die Substituenten um das eine Kohlenstoffatom im Sinne der linksdrehenden, um das andere im Sinne der rechtsdrehenden Modification gelagert sind*).

*) Offenbar ist bei diesen Darlegungen vorausgesetzt, dass die Substituenten der verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatome paarweise gleich sind. Bei einer Substanz hingegen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, von denen das eine beispielsweise die Substituenten Cl, OH und CH_3, das andere aber H, OH und CH_3 enthielte, würde offenbar das Drehungsvermögen

Modificationen, welche durch Vereinigung optisch entgegengesetzter Moleküle inactiv sind, sind spaltbar, solche, die es durch die Vereinigung optisch entgegengesetzter Atomgruppen im Molekül sind, sind nicht spaltbar. Ein Beispiel für die erste Möglichkeit bildet die Traubensäure, ein Beispiel für die zweite die inactive Weinsäure.

Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen können sonach in vier verschiedenen Formen auftreten, von denen zwei inactiv sind. Bei wachsender Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome wächst die Anzahl der möglichen Isomeren, sodass bei drei asymmetrischen Kohlenstoffen 8, bei vier 16 und bei n 2^n Isomere auftreten können.

Zwischen nicht asymmetrischen Kohlenstoffen ist bei einfacher Bindung eine räumliche Isomerie ausgeschlossen.

---

beider Atomgruppen nicht das gleiche sein, es könnte also durch eine Anordnung der Substituenten um das eine asymmetrische Kohlenstoffatom im linksdrehenden Sinne und eine solche der Substituenten des anderen im rechtsdrehenden keine inactive Modification entstehen. Vielmehr erscheinen in diesem Falle zwei unvollkommen inactive Modificationen von entgegengesetzter Drehung als möglich, deren Drehungsvermögen seiner Grösse nach durch die Differenz aus den Drehungsvermögen der beiden Atomgruppen und dem Vorzeichen nach durch die Drehungsrichtung der stärker drehenden Gruppe bestimmt ist. Danach ist offenbar auch die nachstehende Berechnung der Gesammtzahl von möglichen Isomeren zu modificiren. Entsprechende Experimentaluntersuchungen dürften von diesem Ausgangspunkte aus einen Einblick in die optischen Functionen der verschiedenen substituirenden Atome und Atomgruppen erschliessen.

Da dieselben um ihre Verbindungslinie als Axe frei beweglich sind, so kann entweder eine Rotation der beiden Tetraëder um diese Axe statthaben, wie dies van't Hoff in seiner ersten Brochüre angenommen hat, oder es strebt das System, indem die Substituenten des einen Kohlenstoffatoms sich von den gleichartigen des anderen zu entfernen und den verschiedenartigen sich zu nähern suchen, einer Gleichgewichtslage zu, um welche es unter dem Einflusse der intramolecularen Bewegungskräfte hin- und herschwingt. Die letztere Auffassung hat van't Hoff in seiner zweiten Brochüre „dix années dans l'histoire d'une théorie", welche er als Umarbeitung und Neuauflage der „chimie dans l'espace" 1887 herausgab, vertreten; sie ist besonders von Wislicenus stark in den Vordergrund geschoben worden. Beide Annahmen lassen nur eine Form zu, in der der Körper auftreten kann. Findet indessen doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen statt, berühren sich also die beiden Tetraëder mit einer Kante, so ist ihre freie Beweglichkeit aufgehoben und die Möglichkeit für das Auftreten zweier Isomeren gegeben, je nachdem die gleichartigen oder die ungleichartigen Substituenten beider Kohlenstoffatome einander genähert sind.

Dieser letzte Theil der Theorie, welcher die Isomerie bei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen zum Gegenstand hat, ist von van't Hoff nur andeutungsweise in seiner ersten Brochüre zum Ausdruck gebracht worden, indessen hat ihn Herrmann in der

deutschen Bearbeitung offenbar im Geiste van't Hoff's in deutliche Worte gekleidet.

Le Bel hat sich diesem Gedanken erst später angeschlossen. Auch blieben dieselben lange Zeit allseitig unbeachtet. Im Gegensatz dazu fanden die Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen optischer Activität und Asymmetrie des Kohlenstoffs bald eine allgemeine Anerkennung, als eine Anzahl widersprechender Beobachtungen, wie die zweier inactiven Modificationen der Aepfelsäure, auf Grund einer erneuten Untersuchung als Irrthümer erkannt und zahlreiche von der Theorie vorausgesagte Isomerien aufgefunden wurden.

Von einem veränderten Gesichtspunkte aus griff Baeyer[67]) 1885 auf die Theorie van't Hoff's zurück. Er versuchte es nämlich, die Erscheinung der Ringschliessung auf stereochemische Ursachen zurückzuführen. Er bemerkte, dass beim Zusammenschliessen von fünf oder sechs je mit einer Ecke verbundener Tetraëder zu einem Ringe ein geringerer Zwang und eine schwächere Verbiegung als bei der Bildung anderer Ringe erforderlich war. Er glaubte nun, die Beständigkeit und die Leichtigkeit der Bildung, durch die sich der Penta- und der Hexamethylenring vor ringförmigen Gebilden von anderer Kohlenstoffanzahl auszeichnen, auf diese Annäherung der Winkel des regulären Fünf- und Sechsecks an den Winkel, welchen die Valenzrichtungen des Kohlenstoffs mit ein-

---

[67]) Ber. 18, 2277.

ander machen, zurückführen zu dürfen. Er nahm an, dass die Richtung der ursprünglich nach den Ecken eines regulären Tetraëders orientirten Valenzen bei der Ringschliessung eine Ablenkung erfahren könne, die jedoch eine mit der Grösse des Ablenkungswinkels wachsende Spannung zur Folge habe.

Die geringste Spannung musste danach im Penta- und Hexamethylenring, eine um so grössere in jedem anderen Ringe herrschen, je mehr die Anzahl seiner Kohlenstoffatome von 5 oder 6 abwich. Die Stabilität eines Ringes erschien dann naturgemäss als reciprok der vorhandenen Spannung.

Diese Betrachtungsweise, auf geradlinige Verkettungen angewendet, erlaubte für die Festigkeit mehrfacher Bindungen den Schluss, dass bei doppelter Bindung schon eine erhebliche, bei dreifacher eine ausserordentliche Spannung im Molecül herrschen musste, die dasselbe an der Stelle der dreifachen Bindung zu sprengen strebte. Damit leitete diese Auffassung ohne Zwang zu einer einfachen Theorie der Explosivität über.

So fruchtbar indessen der Hinweis auf einen Zusammenhang zwischen der Ringschliessung und der räumlichen Configuration der Molekeln war, so wenig konnten die Baeyer'schen Ausführungen im Einzelnen Beifall finden. Es erscheint einmal nicht richtig, dass die Bindungsrichtungen, die beim Methan allerdings nach den Ecken eines regulären Tetraëders orientirt sind, bei den substituirten Verbindungen dieselben sind. Es ist vielmehr schon von van't Hoff

betont worden, dass entsprechend den verschiedenen Affinitäten der Substituenten zum Kohlenstoff und ihrer Abstossung unter einander jedenfalls eine Verschiebung der Valenzrichtungen nach den Ecken eines irregulären Tetraëders angenommen werden müsse. Damit fällt die eine Voraussetzung der Baeyer'schen Theorie. Andererseits kann nicht wohl angenommen werden, dass die Valenzen, wenn sie in anderer Richtung wirken, als in der ihnen ursprünglich eigenen, sich wie materielle elastische Stäbe in einem Spannungszustande befinden, aus welchem sie in die normale Richtung zurückzukehren streben.

Nach den Gesetzen der Mechanik kommt in diesem Falle von jeder Valenz eine Componente zur Geltung, und da beide Valenzen von einem Punkte ausgehen und die beiden Componenten nach dem gleichen Punkte hin wirken, so addiren sie sich zu einer einzigen Resultirenden.

Alsdann ist aber ebensowenig wie für das Vorhandensein einer Spannung für die Behinderung der freien Drehbarkeit ein Grund einzusehen. Damit ist sonach ein Einwand auch gegen van't Hoff gegeben, denn auch er fasst die doppelte Bindung mit einer vom Modell hergenommenen Vorstellungsweise auf, als bestehend in der Verknüpfung zweier unverändert gerichteter Valenzpaare im Sinne des nachstehenden Schemas

Diese Schwierigkeit lässt sich nur dadurch beseitigen, dass man die Vorstellung des Atoms als eines materiellen Punktes aufgiebt und ihm eine räumliche Ausdehnung zuschreibt. Diese Betrachtungsweise empfiehlt sich umsomehr, als die kinetische Gastheorie[68]) den Nachweis erbracht hat, dass die Grösse eines Wasserstoffmoleküls einen messbaren und endlichen Werth hat, der zwischen einem Millionstel und einem Zehnmillionstel eines Millimeters liegt.

Dass aber die Grösse des Atoms gegenüber der der Molekel nicht verschwindend klein ist, sondern gleich ihr einen zahlenmässigen Werth hat, muss aus einer Reihe von Gründen angenommen werden, unter denen besonders die Einatomigkeit der Dämpfe vieler Metalle von Wichtigkeit ist.

Man hat alsdann auf der Oberfläche des körperlichen Atoms vier Punkte anzunehmen, welche in den Ecken eines regulären Tetraëders liegen und in ihnen die Affinitäten centrirt zu denken.

Die Vorstellung vereinfacht sich, wenn man das Atom völlig oder annähernd tetraëdrisch gestaltet sich vorstellt.

Die Affinitäten können dann entweder in den Ecken des tetraëdrischen Atoms oder in den Flächenmittelpunkten, also in den Ecken eines eingeschrie-

---

[68]) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. Abschnitt III: „Ueber die unmittelbaren Eigenschaften der Molekeln". §§ 101 bis 107. S. 223 ff.

benen Tetraëders von gleichem Schwerpunkte wirksam gedacht werden.

Die erste Auffassung hat Wislicenus[69]), die zweite Wunderlich[70]) vertreten.

Beide machen impliciter eine Voraussetzung über das Wesen der Affinitätskraft. Verlegt man sie nämlich in die Ecken des tetraëdrischen Atoms, so erscheint sie analog der Elektricität und setzt ein discontinuirliches Medium voraus, dessen einzelne Theile, mit gleichartiger Energie beladen, sich gegenseitig abstossen, verlegt man sie in die Flächenmittelpunkte, so ist sie mit der Gravitation in Parallele zu setzen.

Die Wirkungsweise der Affinität lässt meines Erachtens die letztere Auffassung als naturgemässer erscheinen, auch bietet die Wunderlich'sche Betrachtungsweise für die Thatsache, dass bei mehrfacher Bindung keine entsprechende Vermehrung der Festigkeit des Atomzusammenhangs stattfindet, eine sehr elegante Erklärung[71]).

Die nachfolgenden Figuren geben die Wunderlich'sche Auffassung einfacher und mehrfacher Bindungen wieder.

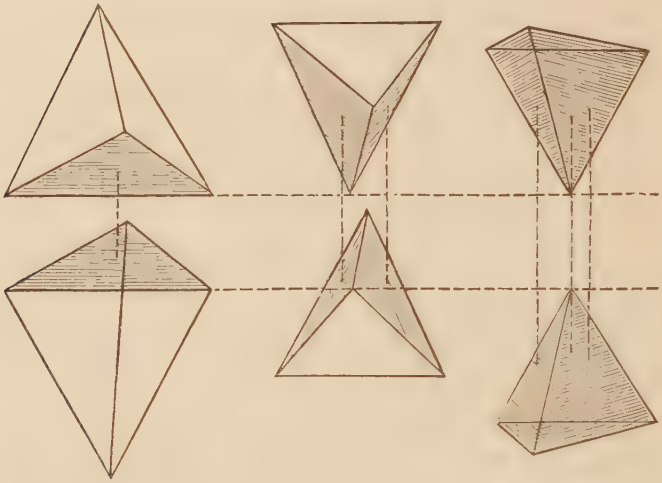
---

[69]) Wunderlich, Configuration organischer Moleküle. Würzburg 1886.

[70]) Wislicenus, Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren Verbindungen. Leipzig 1887.

[71]) Näheres darüber vgl. Auwers, „Die Entwickelung der Stereochemie". Heidelberg 1890, S. 28.

(Der Deutlichkeit wegen ist der Abstand der Tetraëder stark vergrössert.)



Die Bindepunkte liegen sich bei einfacher Bindung am nächsten, entfernter bei doppelter, am entferntesten bei dreifacher Bindung. Entsprechend dem Gesetz, dass anziehende Kräfte im umgekehrten quadratischen Verhältniss der Entfernung wirken, ist jede einzelne von den zwei Bindungen einer Doppelbindung schwächer als eine einfache Bindung, jede einzelne Bindung bei dreifacher Verkettung wieder schwächer als jede Bindung einer Doppelverkettung. Auch ist offenbar die Stabilität des zweiten und noch mehr die des dritten Systems gegen das erste vermindert und damit im Baeyer'schen Sinne die mit der Anzahl der Bindungen wachsende Tendenz zu zerfallen begründet. Ersichtlich ist schliesslich im

Sinne van't Hoff's die freie Drehbarkeit bei mehrfacher Bindung aufgehoben. Demgegenüber erscheint bei der Wislicenus'schen Betrachtungsweise die dreifache Bindung, bei welcher die Tetraëder sich mit einer Fläche berühren, als die stabilste.

Auch der Umstand, dass die dreifache Bindung nicht dreifach so stark ist wie die einfache, lässt sich nur mittelst der bei der Wunderlich'schen Betrachtungsweise nicht erforderlichen Hülfshypothese erklären, dass die Valenzen mit voller Kraft nur in Richtung der Schwerlinien des Tetraëders wirkten, während nach anderen Richtungen nur Componentialkräfte zur Geltung kämen.

Indessen sind diese Betrachtungen, mit welchen die Frage nach dem Wesen der Valenz angeschnitten wird, von Wislicenus absichtlich bisher nur flüchtig discutirt worden. Wislicenus stellte vielmehr das von Baeyer durch die Spannungstheorie etwas verschobene Problem der Erklärung der Isomerie bei structuridentischen Körpern wieder auf seine ursprüngliche Basis zurück. Zurückgreifend auf van't Hoff's Ausführungen, unterzog er die dort nur kurz berührte Frage nach der stereochemischen Isomerie bei doppelt gebundenem Kohlenstoff, für die im Laufe der vorangehenden Jahre ein erhebliches experimentelles Material zusammengekommen war, einer durchgreifenden Untersuchung[72]).

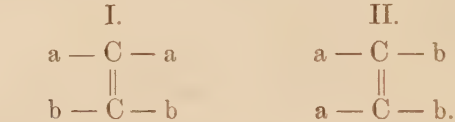
---

[72]) Wislicenus, Ueber die räumliche Anordnung u. s. w. S. 31.

Zunächst betonte er stark den richtenden Einfluss, den die chemische Affinität der an beiden Kohlenstoffen befindlichen Substituenten auf das Molekül übt.

Dieser richtende Einfluss bestimmt die Gleichgewichtslage des Moleküls und ist die Veranlassung, dass bei einfacher Bindung nur eine mögliche Configuration vorhanden ist.

Hingegen sind bei doppelter Bindung eine begünstigte I. und eine unbegünstigte II. Modification möglich, welche sich schematisch in folgender Weise wiedergeben lassen:



Begünstigte Configurationen entstehen überall da, wo ein einfach gebundenes, in seinem Gleichgewicht befindliches System in ein doppelt gebundenes durch Austritt von 2 Substituenten übergeht.

Unbegünstigte Configurationen entstehen erstens, wenn die doppelte Bindung zu Stande kommt an einem System von der Art eines Säureanhydrides, indem die gleichen Gruppen einander paarweise genähert und in dieser anormalen Lage durch die Anhydrisirung festgehalten sind.

So beim Uebergang von Aepfelsäure bei hohen Temperaturen unter intermediärer Bildung von Aepfelsäureanhydrid in Maleïnsäureanhydrid.

Zweitens kommen sie zu Stande, wenn zwei mit

einer Fläche zusammenhängende, also dreifach gebundene Tetraëder unter Lösung einer Bindung in den Zusammenhang mit einer Kante übergehen. Die beiden eintretenden Substituenten müssen sich dann nothwendig auf derselben Seite zur Axe des Gebildes, also in der unbegünstigten Configuration befinden.

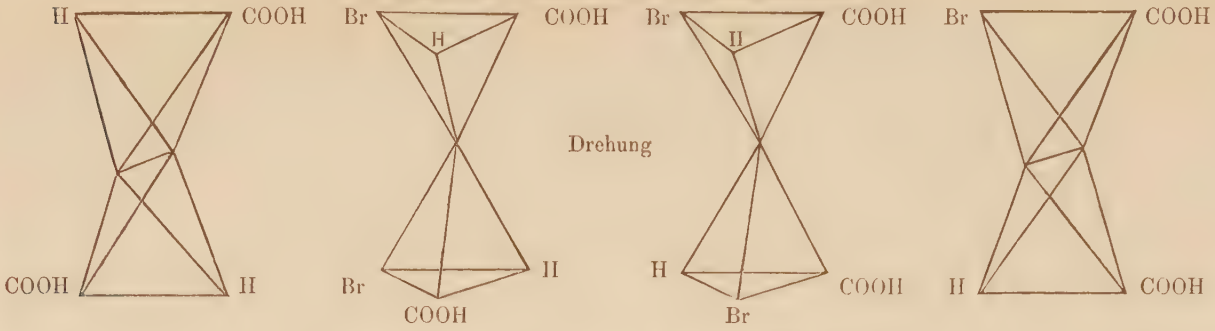
Beide Configurationen vermögen auf zweierlei Weise in einander überzugehen. Erstens kann durch Aufnahme von Halogen, Drehung des nunmehr nur einfach gebundenen Systems und Wiederabspaltung von Halogenwasserstoff sowohl die begünstigte in die unbegünstigte, als die unbegünstigte in die begünstigte Configuration übergehen, wie dies aus dem umstehenden Schema ersichtlich ist.

Zweitens kann bei erhöhter Energie der Wärmestösse eine Lockerung und vorübergehende Lösung der Doppelbindung stattfinden. Dann werden maleïnoïde Formen unter dem Einfluss der richtenden Affinitäten in Fumaroïde, Fumaroïde, indem sie beim Passiren der maleïnoïden Lage durch Anhydrisirung festgehalten werden, in Maleïnoïde übergehen.

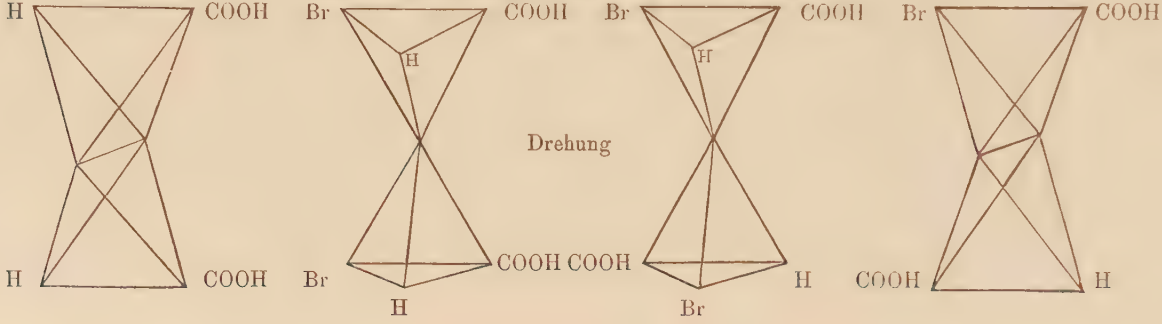
Durch diese Betrachtungsweise sind die scheinbar so verwickelten Beziehungen der Fumar- und Maleïnsäure, ebenso die analogen der Brenzcitronensäuren und der grossen Gruppe der Kroton-, Zimmt- und Cumarsäuren völlig aufgeklärt. Auch die Isomerien in der Tolanreihe finden damit ihre Erledigung.

Ohne auf den letzten Theil der Wislicenus'schen Ausführungen eingehen zu wollen, welcher, offenbar

Uebergang von Fumarsäure in Brommaleïnsäure.



Uebergang von Maleïnsäure in Bromfumarsäure.



durch Baeyer angeregt, die räumlichen Verhältnisse einer grösseren Anzahl verbundener Kohlenstoffe und die Lacton- und Anhydridbildung zum Gegenstand hat, sei noch bemerkt, dass sich die Wislicenus'schen Betrachtungen in allen Theilen auch mit der Wunderlich'schen Auffassung von der Lage der Affinitäten in den Flächenmittelpunkten vereinigen lassen.

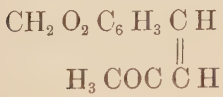
Anschliessend an diese Darlegungen sei hervorgehoben, dass der Grad der Beständigkeit der unbegünstigten Configuration gegenüber der begünstigten offenbar reciprok der Affinität zwischen den Substituenten ist. Je geringer in dem Schema

die Affinität von b : a ist, umsoweniger Neigung wird das System

bekunden, in

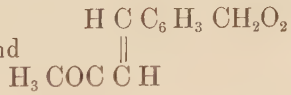
überzugehen. Wenn also bei den später beschriebenen Isomeren

I.



und

II.



eine geringe Neigung der unbegünstigten Configuration, in die begünstigte überzugehen gefunden wurde, so

macht die Indifferenz des Piperonyl- und des Ketonrestes diese Erscheinung erklärlich.

Es muss indessen darauf hingewiesen werden, dass die Wislicenus'sche Betrachtungsweise eine Schwäche zeigt, welche bisher auszubessern nicht gelungen ist.

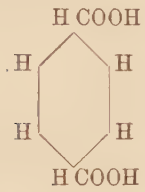
Sie nimmt an, dass beim Uebergange von Fumar- in Maleïnsäure und vice versa sich intermediär unter dem Einflusse von Halogen substituirte Bernsteinsäuren bildeten, die nach erfolgter Drehung des Systems durch Abspaltung von Halogenwasserstoff wieder in ungesättigte Verbindungen übergehen. Es ist aber niemals gelungen aus gebromten Bernsteinsäuren in Gegenwart von Halogenwasserstoff und unter den Bedingungen, unter denen Fumar- und Maleïnsäure in einander übergehen, eine von diesen beiden Säuren zu erhalten.

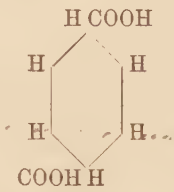
In neuester Zeit ist die stereochemische Betrachtungsweise noch nach einer doppelten Hinsicht erweitert worden. Baeyer hat bei den hydrirten Terephtalsäuren[73]) die schon 1875 von van't Hoff bei der Hydromellith- und Isohydromellithsäure[74]) angedeutete relative Asymmetrie in einer Reihe von Fällen genauer untersucht. Das Wesen derselben besteht darin, dass die Asymmetrie zweier Kohlenstoffe durch eine bestimmte Art ihrer Substitution bedingt ist, und dass eine Veränderung der Substituenten des einen die asymmetrische Natur beider

[73]) Ann. Chem. Pharm. 245, 128 ff.

[74]) La chimie dans l'espace, S. 41.

aufhebt. Schematisch lassen sich zwei solche Isomere durch die Formeln versinnlichen

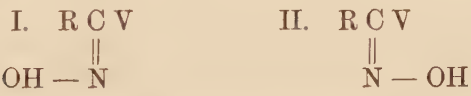




Nimmt man eine CO_2-Gruppe heraus, so ist die Asymmetrie aufgehoben.

Es ist ferner von einer Reihe von Forschern die Stereochemie des Stickstoffs namentlich an den Aldoximen und Ketoximen in allerjüngster Zeit untersucht worden. Insbesondere haben sich hierbei die Anschauungen von Werner und Hantzsch als fruchtbar erwiesen.

Nach den jüngsten Darlegungen von Hantzsch[75]) kann das Auftreten zweier räumlich im Sinne der Schemata I u. II



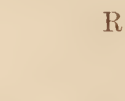
verschiedenen Modificationen der Oxime nicht mehr bezweifelt werden. Es ist nämlich Hantzsch gelungen diese verschiedene Configuration mit Hülfe der modificirten Beckmann'schen Umlagerung[76]) zu beweisen.

---

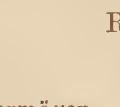
[75]) Ber. 24, 13 ff.

[76]) Ann. Chem. 252, 1. Ber. 19, 988. Ber. 20, 1507.

Beckmann hat gezeigt, dass Ketoxime

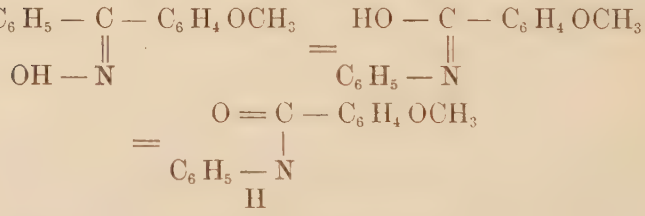


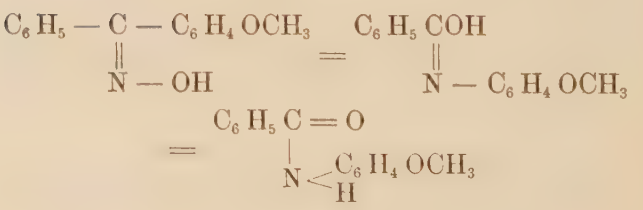
leicht in die Säureamide der Formel



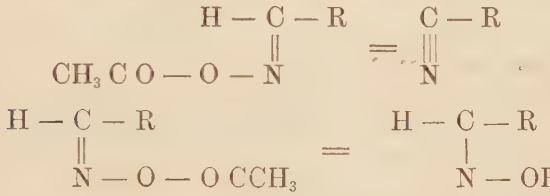
überzugehen vermögen.

Hantzsch fand nun, dass verschiedene Säureamide aus den stereochemisch isomeren Oximen entstehen. Von den beiden bekannten p-Methoxybenzophenonoximen z. B. geht das eine glatt in das Anilid der Anissäure, das andere in das Anisidinderivat der Benzoësäure über. Es verschiebt sich offenbar immer dasjenige Radical mit der Hydroxylgruppe, welches ihr näher liegt, so wie es für den herangezogenen Specialfall die folgenden Formeln wiedergeben



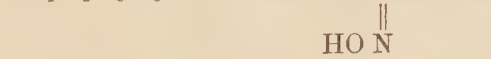


Für die Aldoxime liegt der gleiche Beweis in der Neigung der β-Acetyloxime mit kalter Alkalicarbonatlösung glatt in Essigsäure und Nitril zu zerfallen, während die α-Acetyloxime das Oxim zurückbilden



Für diejenigen Fälle, in denen es trotz angewandter Mühe nicht gelungen ist, ein β-Isomeres aufzufinden, sieht Hantzsch die Erklärung in dem Einflusse aliphatischer Radicale, deren Anwesenheit im Molekül in allen beobachteten Fällen von einer grösseren Labilität des β-Isomeren begleitet ist. Für Oxime vom Typus

behauptet er die directe Unmöglichkeit der Existenz eines β-Isomeren[77]). In Uebereinstimmung mit seinen Darlegungen habe ich bei Versuchen an dem Oxim



nur eine einzige Form auffinden können.

Die Erklärung der Isomerie dieser Oxime durch die Stereochemie des Kohlenstoffs, wie sie Meyer und

---

[77]) Hantzsch, l. c. S. 32

Auwers unter Aufgabe des van't Hoff-Satzes von der freien Drehbarkeit der einfach gebundenen Kohlenstofftetraëder versuchten, ist von ihnen selbst verlassen worden[78]).

Auch eine von Bischoff zur Erklärung anderer Isomerieerscheinungen in der Bernsteinsäurereihe vorgeschlagene Abänderung des ersten van't Hoff'schen Satzes ist durch eine Widerlegung des herangezogenen experimentellen Materials durch Auwers einstweilen gegenstandslos geworden.

---

[78]) Ber. 23, 2063.

Experimenteller Theil.

I. Nitrirung von Piperonal.

Fittig und Remsen haben aus Piperonal Mononitropiperonal dargestellt, indem sie es mit abgeblasener Salpetersäure (1,40) versetzten und das Reactionsgemisch gelinde erwärmten.

Für die Nitrirung grösserer Mengen ist dieses Verfahren nicht vortheilhaft. Der Eintritt der Reaction ist nämlich von einer heftigen Selbsterhitzung begleitet, welche eine Zerstörung der Substanz nach sich zieht und durch Abkühlung des zuvor erwärmten Reactionsgemisches nicht mehr hintanzuhalten ist.

Man verfährt deshalb besser so, dass man — anfangs in sehr kleinen Portionen — Piperonal in concentrirte, rauchende Salpetersäure (1,48) unter guter Kühlung einträgt.

Hält man die Temperatur der Salpetersäure dabei unter 5°, so entsteht annähernd quantitativ reines o-Nitropiperonal

$$CH_2\,O_2\,C_6\,H_2 < \begin{matrix} COH\ 1 \\ NO_2\ \ 2 \end{matrix}$$

Dasselbe wird in besonders schöner Form als weisses, lockeres Krystallmehl durch Umkrystallisiren aus Chloroform mit Ligroin gewonnen.

Seine Eigenschaften wurden übereinstimmend mit den Fittig'schen Angaben (Einleitung pg. 24) gefunden.

Ergänzend sei mitgetheilt, dass die schon von dem genannten Forscher erwähnte Lichtempfindlichkeit der Substanz so stark ist, dass es nur bei Abschluss des Tageslichtes gelingt sie farblos zu gewinnen. Tränkt man ein Papier mit einer Lösung von o-Nitropiperonal in Chloroform und setzt es nach dem Trocknen unter einem Negativ dem Lichte aus, so erhält man nach wenigen Minuten einen deutlichen Abdruck, in welchem die belichteten Stellen tief citronengelb erscheinen.

Bei weiterer Belichtung nehmen dieselben eine braungelbe Farbe an.

Die Farbenumwandlung vollzieht sich übrigens ohne Gewichtsveränderung.

Erwähnenswerth erscheint ferner die Reaction von o-Nitropiperonal gegen Alkali. Erwärmt man eine Alkalilösung, in welcher o-Nitropiperonal suspendirt ist, so färbt sie sich intensiv roth, indem eine kleine Menge des Nitrokörpers vermuthlich unter Umwandlung in Nitropiperonylsäure in Lösung geht. Kalk- und Barytwasser rufen dieselbe Erscheinung hervor.

Verläuft die Nitrirung von Piperonal bei höherer Temperatur, so erhält man ein unreines Product, das

etwa 10° niedriger schmilzt und durch mehrfache fractionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol in o-Nitropiperonal und eine farblose Substanz vom Schmelzpunkt 68—70° zerlegt werden kann, die dem o-Nitropiperonal sehr ähnlich ist. Sie wird gleichfalls am Lichte sehr rasch tief gelb, charakterisirt sich durch Bildung eines in rothen Nadeln krystallisirenden Hydrazons und eines in gelben Nadeln krystallisirenden Oxims als ein Aldehyd, färbt Alkalilösung noch leichter wie o-Nitropiperonal tief roth, giebt aber die charakteristische Indigoreaction (siehe II „Ueberführung von o-Nitropiperonal in Bidioxymethylenindigo") des o-Nitropiperonals nicht.

In verdünntem Alkohol, aus dem sie sich zunächst ölig abscheidet, ist sie etwas leichter, in Chloroform und Aether etwas schwerer als o-Nitropiperonal löslich. Die Analysen, welche von verschiedenen Producten gemacht wurden, lassen annehmen, dass in ihr Dinitropiperonal, verunreinigt mit etwas Metanitropiperonal vorliegt.

I. 0,1869 g gaben 16 ccm N bei 13,5° und 769 mm.

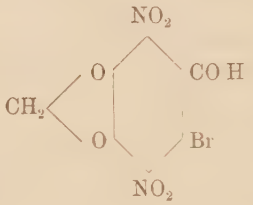
II. 0,1996 g gaben 17,3 ccm N bei 15° und 772 mm.

Gefunden		Berechnet für	
I.	II.	Dinitropiperonal $C_8H_4N_2O_7$	Metanitropiperonal $C_8H_5NO_5$
N = 10,26 %	10,35 %	11,66 %	7,18 %.

Eine genauere Untersuchung konnte nicht stattfinden, da die Substanz trotz zahlreicher unter wech-

selnden Verhältnissen ausgeführter Nitrirungen niemals in nennenswerther Menge gewonnen wurde.

Das Versagen der Indigoreaction, welche von dem Dinitropiperonal, in welchem jedenfalls eine Nitrogruppe in o-Stellung zur aldehydischen stehen muss, erwartet werden konnte, erscheint auffallend, findet sich aber bei dem von Fittig und Remsen dargestellten Bromnitropiperonal wieder, welches nach gleichzeitig im hiesigen Laboratorium von Herrn Oelker ausgeführten Untersuchungen ein Dinitrobrompiperonal



ist, somit also auch benachbart zur aldehydischen Gruppe eine Nitrogruppe enthält.

II. Ueberführung von o-Nitropiperonal in Bidioxymethylenindigo.

$$2\,CH_2O_2C_6H_2\!<\!\begin{matrix}COH\\NO_2\end{matrix}+2\,CH_3CO\,CH_3=2\,CH_3CO_2H-2\,H_2O$$
$$+CH_2O_2:C_6H_2\!<\!\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\!>C=C<\!\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\!>C_6H_2:O_2H_2C.$$

Löst man o-Nitropiperonal in Aceton und setzt zwei- bis dreiprocentige Natronlauge in schwachem Ueberschusse, am besten auf einmal, zu, so scheiden sich sofort violettrothe Flocken in grosser Menge ab, die nach dem Abfiltriren tief blau erscheinen.

Die Mutterlauge ist — offenbar durch daneben herlaufende Einwirkung von Alkali auf Nitropiperonal — lebhaft roth gefärbt.

Die Ausbeute an Indigo beträgt 60—70 % der theoretischen.

Bidioxymethylenindigo

$$CH_2O_2 \cdot C_6H_2 < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C_6H_2 \cdot O_2H_2C$$

ist eine tiefblaue, in allen Lösungsmitteln noch weit schwerer als Indigo lösliche Verbindung.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Indigo mit in's Bläuliche ziehender Fuchsinfarbe. Die Lösung zeigt gleich der anderer Indigos zwei charakteristische Absorptionsstreifen und zwar einen stärkeren von D bis Ca β, den schwächeren von E bis b reichend.

Auf Zusatz von Wasser fällt die Verbindung aus der schwefelsauren Lösung unverändert aus.

Beim Erhitzen sublimirt sie unter Bildung der für die Körper der Indigogruppe charakteristischen rothen Dämpfe.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{10}N_2O_6$
C	61,82	61,71
H	3,32	2,86
N	7,86	8,00.

Die Küpenbildung des Bidioxymethylenindigos geht seiner Unlöslichkeit wegen etwas schwer von statten.

Derselbe Farbstoff bildet sich auch unter Verwendung von Brenztraubensäure an Stelle des Acetons und von Barytwasser an Stelle von Natronlauge.

Um zu einem gebromten Bidioxymethylenindigo zu gelangen, wurde ein gebromtes o-Nitropiperonal zu gewinnen versucht. Es erwies sich aber, dass Brom unter den Bedingungen, bei welchen o-Nitropiperonal beständig ist, nicht auf dasselbe einwirkt.

III. Reduction von o-Nitropiperonal.

Saure Reductionsmittel lassen aus o-Nitropiperonal schlecht charakterisirte rothe azoartige Verbindungen*) entstehen.

Es wurde deshalb o-Nitropiperonal analog dem von Friedländer[1]) zur Darstellung des o-Amidobenzaldehyds aus o-Nitrobenzaldehyd angegebenen Verfahren mit dem zwanzigfachen Gewichte Eisenvitriol und viel Ammoniak in der Wärme digerirt. Als die Reaction für beendet angesehen werden konnte, wurde das Reactionsproduct, aus welchem sich durch De-

---

*) Herr Dr. Perkin junior in Edinburg, in dessen Laboratorium gleichzeitig Untersuchungen über Piperonal im Gange waren, welche die aus Piperonal nach der Benzoinreaction entstehenden Körper, sowie die Säure

$$CH_2O_2C_6H_2 < \begin{matrix} CH = CH\ COOH \\ NO_2 \end{matrix}$$

und deren Ueberführung in Dioxymethylencarbostyril zum Gegenstande hatten, ist brieflicher Mittheilung zufolge bei Versuchen das o-Nitropiperonal zu reduciren zu den gleichen Resultaten gekommen. Einem Vorschlage von ihm die Gruppe $CH_2O_2 : C_6H_3$- Piperonyl zu nennen, habe ich mich bei der im Folgenden innegehaltenen Bezeichnungsweise angeschlossen. Das Piperonal selbst dementsprechend Piperonylaldehyd zu nennen, habe ich mich indessen nicht entschliessen können.

[1]) Friedländer, Ber. 17, 456.

stillation mit Wasserdampf kein Amidopiperonal abtreiben liess, mit Aether ausgeschüttelt.

Aus der schön blau fluorescirenden ätherischen Lösung wurde nach dem Abdunsten des Aethers und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Chloroform und Ligroin ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirender Körper gewonnen, der mit Phenylhydrazin leicht ein gelbliches Hydrazon bildete und an der Luft ausserordentlich leicht unter Braunfärbung verharzte.

Der Körper ist danach wohl als o-Amidopiperonal anzusprechen.

Er wurde indessen selbst bei mehrstündigem Ausziehen des Reactionsgemisches mit Aether, wie es mittelst eines entsprechenden Extractionsapparates ausgeführt wurde, nur in so geringer Menge erhalten, dass von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen wurde.

IV. Derivate des o-Nitropiperonals.

1. o-Nitropiperonalhydrazon.

$$CH_2\,O_2\,C_6\,H_2 < \begin{matrix} NO_2 \\ CH = N - NH\,C_6\,H_5 \end{matrix}.$$

Durch Versetzen der schwach essigsauren, alkoholischen Lösung des o-Nitropiperonals mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin erhält man diese Verbindung in prachtvoll rothen Nadeln, die aus Alkohol oder Aceton und Wasser zur Analyse umkrystallisirt bei 212° unter Zersetzung schmelzen.

Sie sind in Wasser unlöslich, in Chloroform, Aceton, Eisessig leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich.

0,2656 g gaben 0,5753 CO_2 und 0,1020 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_4N_3$
C	59,07	59,05
H	4,27	3,86.

2. o-Nitropiperonaloxim.

$$CH_2O_2C_6H_2 < \begin{matrix} NO_2 \\ CH = NOH \end{matrix}.$$

Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des o-Nitropiperonals mit einer wässrigen Lösung der entsprechenden Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat erhält man die Verbindung in gelben Nadeln, die aus Alkohol zur Analyse umkrystallisirt bei 203° schmelzen.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser und in Petroläther gar nicht, in heissem Wasser schwer, in heissem Alkohol, in Benzol und in Aceton leicht löslich.

0,1964 g gaben 0,3341 CO_2 und 0,0573 H_2O.
0,1867 g gaben 20,8 ccm bei 15° und 770 mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6N_2O_5$
C	46,39	45,71
H	3,24	2,85
N	13,27	13,33.

3. o-Nitropiperonylsäurenitril

$$CH_2O_2C_6H_2 \begin{matrix} C \equiv N \\ NO_2 \end{matrix}.$$

o-Nitropiperonaloxim wurde in Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung kurze Zeit zum Kochen erhitzt.

Durch Ausgiessen in kalte, concentrirte Sodalösung und Umkrystallisiren des Productes aus Chloroform und Ligroin wurde das Nitril in zarten gelben Krystallflocken vom Schmelzpunkt 138°—139° gewonnen. Der Körper ist in Chloroform und in Aceton mässig, in Alkohol schwer löslich. Aus letzterem krystallisirt er in Nädelchen.

0,2110 g gaben 26,4 ccm N bei 15° und 758 mm.

	Gefunden	für $C_8N_2O_4H_4$ berechnet
N	14,66	14,57.

4. o-Amidopiperonaloxim

$$CH_2O_2C_6H_2\overset{NH_2}{\underset{CH=NOH}{}}$$

Während die Reduction des o-Nitropiperonals erhebliche Schwierigkeiten bietet, lässt sich das o-Nitropiperonaloxim, in wässerigem Ammoniak suspendirt, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, in der Wärme leicht durch Schwefelwasserstoff reduciren.

Das entstehende o-Amidopiperonaloxim bildet eine lebhaft gelbe, blätterige Krystallmasse vom Schmelzpunkt 175.5°. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit viel Wasser wird es fast weiss erhalten.

Beim Liegen an der Luft wird die Verbindung durch oberflächliche Oxydation schwach röthlich.

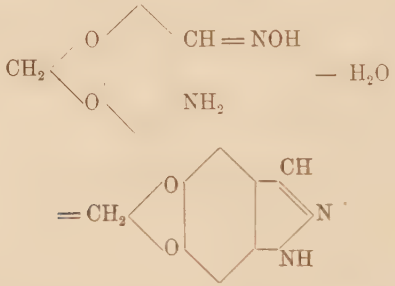
Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rother Farbe.

Zur Analyse wurde sie aus Alkohol umkrystallisirt.

0,1825 g gaben 0,3558 CO_2; 0,0787 H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_8 H_8 O_3 N_2$
C 53,17	53,33
H 4,74	4,44.

Nach ihrer Zusammensetzung konnte erwartet werden, dass sie unter dem Einfluss von Condensationsmitteln in Dioxymethylenindazol



übergehen würde.

Diese Reaction findet indessen nicht statt. Wasserentziehende Mittel, soweit sie fassbare Producte liefern, führen das Aldoxim vielmehr in das entsprechende Nitril über. Speciell Essigsäureanhydrid und essigsaures Natron führt unter gleichzeitiger Acetylirung leicht zum

5. o-Amidoacetylpiperonylsäurenitril

$$CH_2 O_2 C_6 H_2 \begin{matrix} C \equiv N \\ N H CO CH_3 \end{matrix}.$$

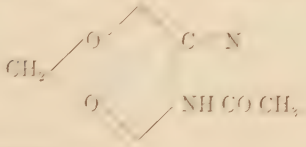
Zur Darstellung kocht man o-Amidopiperonaloxim kurze Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, giesst die Reactionsflüssigkeit in Sodalösung aus und krystallisirt das ausfallende Product aus Alkohol um. Man gewinnt auf diese Weise das

Nitril in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 216°, die in Alkohol ziemlich leicht, in Chloroform leicht löslich sind und durch Fällen ihrer Lösung in Chloroform mit Ligroin als gelbe, zarte Krystallflocken gewonnen werden.

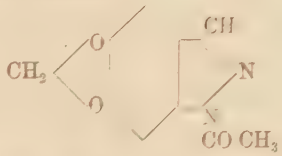
0,2003 g gaben 0,4330 g CO_2 und 0,0678 H_2O
0,2064 g gaben 24 ccm N bei 20° und 770 mm.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8O_3N_2$
C 58,96	58,82
H 3,77	3,92
N 14,29	13,73.

Dass die Verbindung in der That der Formel



und nicht der Formel



entspricht, dass sie also das acetylirte Nitril der o-Amidopiperonylsäure und kein acetylirtes Dioxymethylenindazol ist, geht aus ihrem Verhalten gegen $NaNO_2$ und KOH hervor.

Das Indazol[2]) ist dadurch ausgezeichnet, dass es mit grosser Leichtigkeit in saurer Lösung mit $NaNO_2$

[2]) Fischer u. Kuzel, Ann. 221, 280.

versetzt eine schön krystallisirende Nitroverbindung liefert.

Diese Reaction giebt der vorliegende Körper unter keinen Verhältnissen.

Indazol liefert ferner mit KOH, indem der Imidwasserstoff durch Metall vertreten wird, ein gut charakterisirtes Kalisalz.

Hingegen entwickelt der vorliegende Körper, ganz wie es einem Nitril entspricht, beim Kochen mit Kali Ammoniak.

Unterlässt man bei der Darstellung dieses Nitrils bei sonst gleichem Verfahren den Zusatz von Natriumacetat so entsteht:

6. Diacetyl-o-Amidopiperonaloxim

$$CH_2\,O_2\,C_6\,H_2 \begin{matrix} CH = NO\,CO\,CH_3 \\ NH\,CO\,CH_3. \end{matrix}$$

Die Verbindung ist in Alkohol schwer, in Chloroform etwas leichter löslich und bildet gelblich graue, kugelige Krystallwarzen.

Die aus Chloroform und Ligroin zur Analyse umkrystallisirte Substanz schmolz bei 188°.

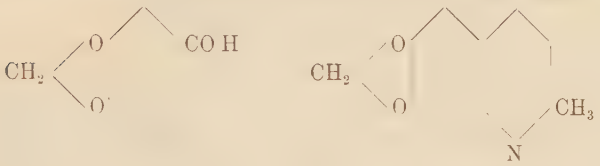
0,1995 g gaben 0,3984 g CO_2 und 0,0839 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet $C_{12}\,H_{12}\,O_5\,N_2$
C	54,46	54,54
H	4,67	4,54.

Die Verbindung einmal dargestellt, ist sehr beständig und geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht mehr in o-Amidoacetylpiperonylsäurenitril über.

Auch diese Verbindung hat bisher allen Versuchen, sie in ein acetylirtes Indazol durch Abspaltung von Essigsäure überzuführen, widerstanden.

IV. Ueberführung von Piperonal in Dioxymethylenchinaldin.



A. Condensation von Piperonal mit Aceton.

2,4 g Piperonal wurden mit 2 g Aceton und 25 ccm $1^1/_2$procentiger Natronlauge kurze Zeit geschüttelt und dann bei Zimmertemperatur mehrere Stunden sich selbst überlassen.

Allmählich schied sich ein bald erstarrendes Oel aus, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sehr feine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 185° bildete.

Wie die Analyse ergab, war wider Erwarten nicht das Piperonylacrylsäuremethylketon entsprechend der Gleichung

$$CH_2O_2 : C_6H_3 . COH + CH_3CO CH_3 = H_2O + CH_2O_2 : C_6H_3 . CH = CH CO CH_3,$$

sondern das Dipiperonylacrylsäureketon

$$2\,CH_2O_2 : C_6H_3 . CO H + CH_3 CO CH_3 = 2\,H_2O + CH_2O_2 : C_6H_3 . CH = CH CO CH = CH . C_6H_3 CH_2O_2$$

entstanden.

Dipiperonylacrylsäureketon
$(CH_2\,O_2\,C_6\,H_3\,CH = CH)_2\,CO$

ist in Ligroin und Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer, leicht in Chloroform und Aceton löslich.

0,1932 g gaben 0,5040 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}\,H_{14}\,O_3$
C	71,17	70,81
H	4,96	4,35.

Die Verbindung ist ausgezeichnet durch die sehr intensive, anfangs indigoblaue, allmählich in violettroth übergehende Farbe ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure.

Mit Phenylhydrazin bildet sie eine rothe, ölige Substanz, die beim Umkrystallisiren wieder in Keton und Phenylhydrazin zerfällt. Auch ein Oxim konnte nicht gewonnen werden.

Zur Charakterisirung wurde deshalb ein Nitroderivat dargestellt.

Entsprechend dem Verhalten des Piperonals, welches bei der Nitrirung eine Nitrogruppe aufnimmt, konnte die Entstehung einer Verbindung

$$(CH_2\,O_2\,C_6\,H_2\,(NO_2)\,CH = CH)_2\,CO$$

erwartet werden.

Zu ihrer Gewinnung wurde das Dipiperonylacrylsäureketon in Eisessig gelöst und mit dem $1^1/_2$ fachen der theoretischen Menge an rauchender Salpetersäure (1,48) versetzt.

Die Lösung färbte sich beim Zusatz der Salpetersäure tief schwarzroth, hellte sich dann allmählich

auf und schied nach längerer Zeit einen Theil des nitrirten Ketons in gelben Nadeln ab. Durch Ausgiessen auf Eis wurde der in Lösung verbliebene Rest des Nitroproductes gewonnen. Dasselbe erwies sich als das erwartete

Dinitrodipiperonylacrylsäureketon

$(CH_2\,O_2\,C_6\,H_2\,(NO_2)\,CH = CH)_2\,CO.$

Die Verbindung ist in Alkohol schwer, in Aceton und Eisessig mässig löslich und schmilzt unscharf bei 218° unter starker Zersetzung.

	Gefunden	Berechnet $C_{19}\,H_{12}\,O_9\,N_2$
N	6,50 %	6,63 %.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit sehr vergänglicher, roth violetter Farbe.

Zur Gewinnung des

Piperonylacrylsäuremethylketons

$CH_2\,O_2 : C_6\,H_3\,.\,CH : CH\,CO\,CH_3$

wurde in folgender Weise verfahren.

18,5 g Piperonal wurden mit einer Mischung von 85 ccm Aceton, 30 ccm Wasser und 3 ccm 25%iger Natronlauge kurze Zeit geschüttelt und dann bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

Nach einigen Stunden hatte sich das Condensationsproduct grossentheils in gelben Nadeln abgeschieden; im Aceton gelöst verbliebene Antheile wurden durch Wasserzusatz gefällt.

Nach diesem Verfahren entsteht in annähernd theoretischer Menge Piperonylacrylsäuremethylketon;

daneben bildet sich meist eine geringe Menge Dipiperonylacrylsäureketon.

Lässt man indessen die Condensation in der Wärme und unter Anwendung von KOH statt NaOH vor sich gehen, so entstehen trotz des grossen Ueberschusses an Aceton bis 50 % des Dipiperonylacrylsäureketons.

Das Piperonylacrylsäuremethylketon lässt sich vermöge seiner viel grösseren Löslichkeit in Alkohol leicht vom Dipiperonylacrylsäureketon trennen.

Es bildet mehrere Millimeter lange, gelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 107°.

In kaltem Wasser und kaltem Petroläther ist es unlöslich, in der Wärme in beiden etwas löslich. In Alkohol, Aether, Chloroform ist es leicht löslich.

I. 0,1810 g gaben 0,4587 CO_2 und 0,0929 H_2O,
II. 0,2015 g - 0,5149 - - 0,0996 -
III. 0,1794 g - 0,4587 - - 0,0928 -

	Gefunden			Berechnet $C_{11}O_3H_{10}$
C	69,12	69,69	69,73	69,42
H	5,70	5,49	5,80	5,26.

Aus verschiedenen Lösungsmitteln mehrfach umkrystallisirt, behält die Substanz die gelbe Farbe und den Schmelzpunkt 107° unverändert bei.

Unter kochendem Wasser schmilzt sie zu einem gelben Oel, das sich in einem sehr grossen Wasservolumen löst. Beim Erkalten krystallisirt daraus die unveränderte gelbe Substanz.

Schmilzt man aber das Keton unter einer zur Lösung unzureichenden Menge siedenden Wassers und filtrirt rasch vom aufschwimmenden Oel ab, so scheiden sich aus dem Filtrat kleine Mengen feiner, fast weisser Krystalle aus, die nach einmaliger Wiederholung der Operation silberweiss sind und bei 111° schmelzen.

Wie die Analyse ergiebt, sind sie mit dem Ausgangsproduct gleich zusammengesetzt:

I. 0,1900 g gaben 0,4856 CO_2 und 0,0979 H_2O
II. 0,1961 g - 0,4967 - - 0,913 -

	Gefunden		Berechnet $C_{11}O_3H_{10}$
C	69,72	69,07	69,42
H	5,72	5,16	5,26.

Aus den üblichen Lösungsmitteln, in denen sie annähernd die gleiche Löslichkeit zeigen wie das gelbe Keton, lassen sie sich unverändert umkrystallisiren.

Die weisse Verbindung könnte danach als identisch mit der gelben betrachtet und der Unterschied in der Farbe und im Schmelzpunkt auf die Anwesenheit einer sehr fest anhaftenden, gelbfärbenden Verunreinigung zurückgeführt werden.

Diese Annahme erscheint indessen aus verschiedenen Gründen unzulässig.

Erstens ist die Krystallform der beiden Verbindungen eine durchaus abweichende.

Während nämlich die gelbe Modification lange,

nadelförmige Krystalle bildet, welche unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen, die von einem Doma und einem Klinopinakoid begrenzt sind und eine Auslöschungsschiefe von 33° gegen die Längsrichtung des Prismas besitzen, bildet das unter genau gleichen Bedingungen krystallisirte weisse Keton federartige Krystallgerippe, deren beiderseitige Fiedern sich in Zwillingsstellung zur Symmetrieebene befinden.

Die Auslöschungsschiefe der einzelnen Individuen liess sich auf ca. 40° bestimmen.

Es kann aber — von der Differenz der Auslöschungsrichtungen abgesehen — nicht wohl angenommen werden, dass eine Substanz, welche wie das gelbe Keton eine scharf ausgeprägte Tendenz zeigt, sehr lang-prismatische Formen zu bilden, unter ganz gleichen Verhältnissen auch in den beschriebenen dendritischen Zwillingsgebilden zu krystallisiren vermöge.

Andererseits kann es natürlich nicht auffallen, dass bei sehr rascher Krystallisation des weissen Ketons auch dünne, faserige Krystalle anschiessen, welche den Nadeln des gelben Ketons ähnlich sehen.

Diese Verschiedenheit ist um so bemerkenswerther, als sie sich bei den Derivaten wiederholt.

Stellt man aus beiden Modificationen des Ketons mit Phenylhydrazin die Hydrazone dar, so erhält man aus der gelben Ketonform ein Derivat, dessen Krystalle unter dem Mikroskop eine frappante Aehnlichkeit mit den schwalbenschwanzförmigen Penetrationszwillingen des Gypses zeigen. Es sind übrigens keine Zwillinge,

sie besitzen vielmehr eine einheitliche Auslöschung parallel der Längsrichtung.

Demgegenüber bildet das aus weissem Keton entstehende Hydrazon stark polarisirende, scharf parallel der Längsrichtung auslöschende Prismen mit steilem Brachydoma und Gradendfläche.

Einen weiteren erheblichen Unterschied zeigen beide Ketonformen in ihrer Löslichkeit in Wasser und ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdampf.

Die weisse Substanz ist mit Wasserdampf wesentlich leichter flüchtig als die gelbe und in heissem Wasser viel leichter löslich. Wäre die gelbe Verbindung eine verunreinigte Form der weissen, so würde dieses Verhalten gegen die Erfahrung verstossen, dass unreine Körper löslicher sind als reine.

Die grössere Flüchtigkeit der weissen Modification benutzt man zweckmässig, um etwas grössere Mengen von ihr zu gewinnen.

Man schmilzt das gelbe Keton in siedendem Wasser und leitet durch die Flüssigkeit längere Zeit Wasserdampf: dann erhält man im Destillat ein an weissem Keton sehr stark angereichertes Gemenge beider Formen, aus welchem man in der früher beschriebenen Weise durch Behandeln mit einer zur Lösung unzureichenden Menge siedenden Wassers das weisse Keton gewinnt.

Der Unterschied in der Farbe, welcher vielleicht zunächst unwesentlich erscheinen könnte, gewinnt ein besonderes Gewicht dadurch, dass er sich durch die sämmtlichen Derivate fortsetzt.

Das Hydrazon der gelben Verbindung ist tief citronengelb, das der weissen fast weiss. Das Oxim der gelben Verbindung ist lichtgelb, das der weissen silberweiss. Alle diese Verbindungen behalten ihre Farbe bei wiederholtem Umkrystallisiren bei.

Auch wenn man das gelbe Oxim in sein Chlorhydrat verwandelt und daraus durch Soda wieder abscheidet, erscheint es unverändert deutlich lichtgelb.

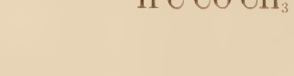
Leider geben die Schmelzpunkte dieser Derivate keinen Anhalt zur Beurtheilung der Frage.

Die gelben wie die weissen Derivate schmelzen unter Zersetzung sehr unscharf annähernd bei gleichen Temperaturen. Die Derivate des weissen Ketons färben sich aber zuvor so lebhaft gelb, dass ein Uebergang in die gelben Derivate mit vieler Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass die Darstellung des weissen Hydrazons aus dem zugehörigen Keton, in der üblichen Weise ausgeführt, glatt verläuft, während die des gelben unter reichlicher Bildung öliger Nebenproducte von statten geht.

In Erwägung aller dieser Umstände wurde das weisse Keton als eine von dem gelben verschiedene Modification angesprochen und als Isopiperonylacrylsäuremethylketon bezeichnet.

Die Verschiedenheit wurde als eine stereochemische Isomerie im Sinne der nachfolgenden Formeln aufgefasst.



Normale gelbe Verbindung.

$$\begin{array}{l} CH_2\,O_2\,C_6\,H_3\,CH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \quad CH_3\,CO\,CH \end{array} \quad \text{Weisse Verbindung.}$$

Die Isomerie dieser Ketone wäre danach ein Analogon zu der von Liebermann[3]) aufgefundenen Isomerie der Zimmtsäure und Isozimmtsäure.

War diese Annahme richtig, so musste die weisse Verbindung sich auf einem der beiden von Wislicenus (cf. Einleitung pg. 41) angegebenen Wege zur Ueberführung maleïnoider Formen in fumaroide in die gelbe umwandeln lassen.

In der That ergab sich, dass das weisse Keton einige Zeit auf 190° im Oelbade erhitzt unter Gelbfärbung in das normale Keton übergeht*).

Derivate beider Ketone.

Isopiperonylacrylsäuremethylketohydrazon

$$CH_2\,O_2 : C_6\,H_3\,CH = CH\,C\,(CH_3) = N\,.\,NH\,C_6\,H_5.$$

Bildungsweise und Krystallform s. o. Schmelzpunkt etwa 163°.

0,2297 g gaben 19,5 ccm N bei 14° und 773 mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}\,H_{16}\,O_2\,N_2$
N	10,18%	10,00%.

[3]) Ber. 23, 2510.

*) Herr Oelker, welcher im hiesigen Laboratorium die gebromten Derivate des Piperonals untersucht, hat bei dem Brompiperonylacrylsäuremethylketon

$$CH_2\,O_2 : C_6\,H_2 \begin{array}{l} CH = CH\,CO\,CH_3 \\ Br \end{array}$$

in jüngster Zeit Erscheinungen aufgefunden, welche mit den von mir vorstehend mitgetheilten Thatsachen eine vollkommene Analogie zeigen.

Piperonylacrylsäuremethylketohydrazon

$CH_2O_2 : C_6H_3CH = CHC(CH_3) = N.NHC_6H_5$.

Bildungsweise und Krystallform s. o. Schmelzpunkt etwa 158°—160°.

Die Verbindung zersetzt sich schon bei längerem Erhitzen auf 105°.

0,2017 gaben 16,8 ccm bei 15° und 774 mm.

	Gefunden	Berechnet $C_{17}H_{16}O_2N_2$
N	9,97%	10%.

Isopiperonylacrylsäuremethylketoxim

$CH_2O_2C_6H_3CHCHC(CH_3) = NOH$.

Silberweisse, undeutliche Krystalle vom Schmelzpunkt ca. 183°.

Zur Darstellung der Verbindung verfährt man in der üblichen beim o-Nitropiperonaloxim (pg. 56) angegebenen Weise.

0,2270 gaben 13,1 ccm bei 14° und 766 mm.

	Gefunden	Berechnet $C_{11}O_3H_{11}N$
N	6,86%	6,83%.

Piperonylacrylsäuremethylketoxim

$CH_2O_2C_6H_3CH = CHC(CH_3) = NOH$.

Auf die gleiche Weise gewonnen bildet es ein lichtgelbes Krystallmehl vom Schmelzpunkt ca. 186°.

0,1885 gaben 11,6 ccm bei 15° und 770 mm.

	Gefunden	Berechnet $C_{11}O_3H_{11}N$
N	7,33%	6,83%.

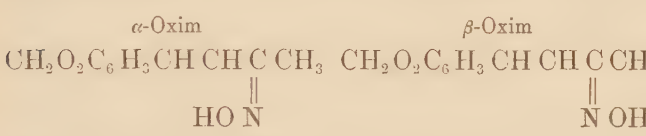
Diese Verbindungen sind sämmtlich in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und in Aceton leicht

löslich und lassen sich aus diesen Lösungsmitteln leicht umkrystallisiren.

Für die Frage nach ihrer stereochemischen Verschiedenheit wird hoffentlich eine weitere Untersuchung sichere Daten ergeben.

Das normale, leicht in grösserer Menge darstellbare Ketoxim wurde noch in anderer Hinsicht untersucht.

Es erschien von Interesse das ihm entsprechende β-Oxim, dessen Verschiedenheit auf der Asymmetrie des Stickstoffs im Sinne der nachstehenden Formeln



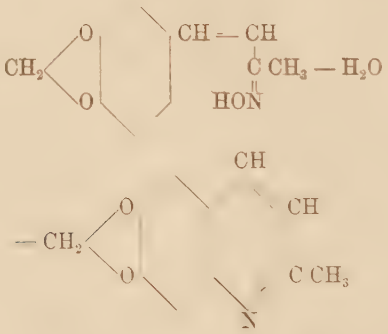
beruhen musste, darzustellen und mit dem Isopiperonylacrylsäuremethylketoxim zu vergleichen.

Das normale α-Oxim wurde deshalb in absolutem Aether gelöst und trockenes Salzsäuregas in die Lösung geleitet; es fiel alsbald ein gelbgraues Chlorhydrat nieder, welches unter Abhaltung jeder Feuchtigkeit abfiltrirt und im dunklen Luftpumpenexsiccator bis zur völligen Entfernung von Aether und Salzsäuregas getrocknet wurde.

Das so gewonnene Chlorhydrat bildete ein lockeres Krystallmehl, das beim Liegen stark gelb wurde und bei 165° schmolz. Durch Eintragen in kalte, verdünnte Sodalösung wurde das Oxim daraus wieder hergestellt. Dasselbe erwies sich indessen nicht wie erwartet als verschieden von der Ausgangssubstanz; wiederholte Versuche ergaben dasselbe Resultat, welches

anfangs Befremden erregte, kürzlich indessen durch Hantzsch's theoretische Ausführungen (vgl. Einleitung pg. 47) erklärt worden ist.

Das normale Ketoxim wurde ferner mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, um im Sinne der Gleichung



durch Wasserabspaltung das entsprechende Chinaldin zu gewinnen. Die Versuche haben indessen bis jetzt zu keinem sicheren Ergebniss geführt, da die Verbindung schon unter dem Einfluss gelinder Mittel (Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur) zum grössten Theil verharzte.

Schliesslich wurden Versuche gemacht dieses Oxim zu reduciren. Es erwies sich indessen, dass durch Reductionsmittel keine fassbaren Producte gebildet werden.

B. Nitrirung von Piperonylacrylsäuremethylketon.

o-Nitropiperonylacrylsäuremethylketon

$$CH_2O_2C_6H_2<\begin{matrix}CH=CH\,CO\,CH_3\\NO_2\end{matrix}.$$

5 g Piperonylacryl-säuremethylketon wurden in 35 ccm Eisessig gelöst und mit 3,5 ccm rauchender Salpetersäure (1,48) versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich auf Zusatz der Salpetersäure zuerst fast schwarz, hellte sich aber rasch unter mässiger Selbsterwärmung auf und schied nach dem Erkalten einen Theil des nitrirten Ketons in gelben Nadeln aus. Der Rest des Nitroproductes wurde durch Ausgiessen in Wasser als gelbe, harzige Masse gewonnen.

Durch Verreiben derselben mit warmem Alkohol wird das Harz entfernt und durch Umkrystallisiren der Substanz aus Aceton ohne Wasserzusatz wird dieselbe analysenrein vom Schmelzpunkte 153° erhalten.

Bei genauer Innehaltung dieser Vorschrift liefert die Nitrirung bis 60 % Ausbeute. Die Nitrirung verläuft unter den beschriebenen Verhältnissen bei 40° bis 52°. Bei niederer Temperatur tritt entweder sehr unvollkommene Nitrirung oder die Bildung unkrystallisirbarer Harze, bei höherer tritt eine Anfangs schwache, bald aber sehr heftig werdende Gasentwicklung ein, welche mit einer rapiden Selbsterhitzung und einer völligen Zerstörung der Substanz verbunden ist.

0,2139 g gaben 0,4448 g CO_2, 0,0821 g H_2O.

0,2451 g gaben 13,9 ccm bei 18,5° und 753 mm.

	Gefunden	Berechnet $C_{11} H_9 NO_5$
C	56,70	56,17 %
H	4,26	3,83 %
N	6,05	5,96 %.

Die Ueberführung des Nitroproductes in Bidioxymethylenindigo nach der von Baeyer[4]) angegebenen Vorschrift gelang nicht; es wurden nur Spuren eines blauen, flockigen Niederschlages erhalten, die sich allerdings mit der charakteristischen Lösungsfarbe des Bidioxymethylenindigos in concentrirter Schwefelsäure lösten. Fast die gesammte Menge des Ketons aber ging entsprechend dem höheren Molecül und der geringeren Löslichkeit des o-Nitropiperonylacrylsäuremethylketons gegenüber dem o-Nitrozimmtsäuremethylketon in den nach dem Baeyer'schen Verfahren (vgl. Einleitung p. 11) als Nebenproduct entstehenden braunrothen, amorphen Niederschlag über.

Das Keton ist in Alkohol ziemlich schwer, in Chloroform, Aceton und Eisessig ziemlich leicht löslich.

In Ligroin ist es unlöslich und kann deshalb durch Auskochen damit von dem in Ligroin etwas löslichen nicht nitrirten Keton, wo solches ihm beigemengt ist, getrennt werden.

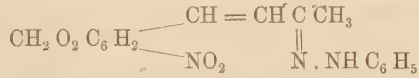
Zur näheren Charakterisirung wurde das Hydrazon dargestellt.

Zu dem Zweck wurde Phenylhydrazin in geringem Ueberschuss zu der mit Eisessig schwach angesäuerten

[4]) Ber. 15, 2860.

heissen gesättigten Lösung des nitrirten Ketons in Chloroform zugesetzt und das sich allmählich abscheidende Reactionsproduct aus Alkohol, worin es übrigens ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt.

o-Nitropiperonylacrylsäuremethylketohydrazon



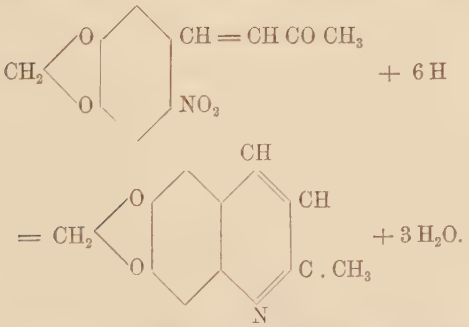
bildet prachtvoll rothe Nadeln, die bei 197° schmelzen.

0,2003 g gaben 0,4647 CO_2 und 0,0877 H_2O.

0,1864 g gaben 20,8 ccm N bei 21° und 767 mm.

	Gefunden	Berechnet für
C	63,27	62,77
H	4,86	4,62
N	12,88	12,92.

C. Reduction von o-Nitropiperonylacrylsäuremethylketon zu Dioxymethylenchinaldin



Die Reduction des o-Nitropiperonylacrylsäuremethylketons lässt sich ausser durch metallisches Na-

trium in absolut alkoholischer Lösung mit allen üblichen Reductionsmitteln ausführen.

Sn und H Cl, $Sn Cl_2$ und H Cl, Zn und Eisessig, Natriumamalgam und Schwefelsäure, Zinkstaub und Alkali, Eisenvitriol und Ammoniak wirken sämmtlich im gleichen Sinne. Indessen verläuft die Reaction stets sehr unglatt, häufig lässt sich Ammoniakabspaltung bei Einwirkung der Reductionsmittel auf das Keton nachweisen. Die Reaction ist von einem sehr lebhaften, an Butylaldehyd erinnernden Geruch begleitet.

Als die brauchbarsten Reductionsmethoden sind Kochen mit Sn und H Cl und Digestion mit Eisenvitriol und Ammoniak zu bezeichnen.

Nach ersterem Verfahren entsteht zunächst ein rother Zinnlack, der sehr auffallender Weise gegen Schwefelwasserstoff durchaus beständig ist und durch Alkali zerlegt werden muss.

Die Isolirung geschieht in beiden Fällen so, dass man das Reactionsgemisch mit viel festem Kali versetzt, so dass sich ein zäher, dichter Kalischlamm bildet, und alsdann mehrere Stunden bei 200° Wasserdampf hindurchleitet.

Die Verbindung krystallisirt aus dem Dampfdestillat in schönen silberweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 152°. Sie ist in Wasser in der Kälte ziemlich schwer, in Aether mässig löslich, andere Lösungsmittel (Alkohol, Chloroform, Aceton) lösen sie sehr leicht.

Zur Analyse wurde sie aus concentrirt alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt.

I. 0,2137 g gaben 0,5582 g CO_2 und 0,1025 H_2O.
II. 0,1258 g gaben 0,3280 g CO_2 und 0,0618 H_2O.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	$C_{11}H_9O_2N$
C	71,03	71,11	70,59
H	5,33	5,38	4,81.

Die Verbindung zeigt eine ausserordentliche Neigung übersättigte Lösungen in Wasser zu bilden, aus denen sie nur durch langes Reiben, besser durch Zusatz von Alkali oder Kochsalz gefällt wird.

Sie ist stark basisch, bildet ein leicht lösliches Chlorid und Sulfat und ein schwer lösliches Chromat, Pikrat und Platindoppelsalz.

Das Pikrat bildet gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 175°.

Das Platindoppelsalz stellt ein lichtgraues, zartes Krystallmehl vor.

0,1081 g gaben 0,0268 Pt.

	Gefunden	Berechnet $(C_{11}O_2NClH_{10})_2PtCl_4$
Pt	24,79 %	24,82.

Das Chromat bildet schöne, lebhaft gelbe, kleine Krystallnadeln, die bei 210° heftig verpuffen. Zur Bestimmung des Chromgehalts wurde es mit Rohrzucker fein gemischt und im Platintiegel zu Chromoxyd geglüht.

0,1991 g gaben 0,0490 Cr_2O_3.

Berechnet für $C_{11}H_9O_2N + CrO_4H_2$

$Cr_2O_3 = 24{,}92\ \%$.

Gefunden

$Cr_2O_3 = 24{,}61\ \%$.

Vorstehende Arbeit wurde im Sommersemester 1890 und im Wintersemester 1890/91 im organisch-chemischen Laboratorium der Königl. technischen Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, zum Schlusse meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Liebermann für das unablässige Wohlwollen und Interesse zu danken, mit dem er meine Untersuchungen gefördert hat. Auch seinen Assistenten, den Herren Bistrzycki und Goldmann, bin ich für zahlreiche werthvolle Rathschläge zu lebhaftem Danke verpflichtet.

THESEN.

I.

Die Anzahl der theoretisch möglichen, stereochemisch isomeren Modificationen eines Körpers mit n asymetrischen Kohlenstoffatomen ist nur für einen Specialfall gleich 2^n, sonst aber grösser.

II.

Der Maupertuis'sche Satz „Vom kleinsten Zwang" hat auch auf chemischem Gebiete volle Geltung.

III.

Die Frage nach der Nothwendigkeit der Kochsalzzufuhr für die Erhaltung des menschlichen Organismus ist noch als eine offene zu betrachten.

Vita.

Natus sum Fridericus Haber, Vratislaviensis, die IX. mensis Decembris anni huius saeculi duodeseptuagesimi patre Siegfriedo matre Paula e gente Haber. Fidei addictus sum mosaicae.

Gymnasia adii Vratislaviae Johanneum usque ad annum h. s. undeoctogesimum, postea Elisabethanum, quam scholam cum annos septem et dimidium frequentassem maturitatis testimonium adeptus anno h. s. LXXXVI reliqui.

Postea in universitatibus Berolinensi, Heidelbergensi, Vratislaviensi per sex semestria postea per tria in Polytechnico Charlottenburgensi versatus studiis me dedidi rerum naturalium: disciplinis chemicis, physicis, mathematicis, mineralogicis, meteorologicis, technologicis, litterariis hi docuerunt me viri doctissimi:

De Bezold, du Bois-Reymond, Bunsen, B. Erdmann, K. Fischer, Freudenthal, Freund, de Helmholtz, Hirschwald, de Hofmann, Königsberger, Köhler, Kopp, Kundt, Liebermann, Quincke, Rammelsberg, Vogel, Weber, Witt, Zeller.

Quibus omnibus viris optime de me meritis imprimis Liebermanno viro illustrissimo, qui in dissertatione faciunda summa me liberalitate et humanitate adiuvit, gratias quam maximas habeo semperque habebo.